Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 237, Heft 3—4 **22. Juni 1938**

Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd

[Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. IIO. Mitteilung[1])]

Mitgeteilt von GUSTAV F. HÜTTIG,
nach Versuchen von RICHARD GEISLER, JOSEF HAMPEL,
OTTO HNEVKOVSKY, FRANZ JEITNER, HERBERT KITTEL,
OSKAR KOSTELITZ, FRANZ OWESNY †, HANS SCHMEISER,
OTTO SCHNEIDER und WILHELM SEDLATSCHEK

Mit 25 Abbildungen im Text

Vorwort

Die Reaktionen zwischen festen Stoffen wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten eingehend untersucht[2]). Abgesehen von dem Interesse, welches die angewandte Chemie, wie die Keramik, Metallurgie, heterogene Katalyse technischer Reaktionen und viele andere an diesen Vorgängen nehmen müssen, ist auch das gesteigerte rein wissenschaftliche Interesse verständlich; auf diesem Gebiete, dessen Mittelpunkt seit Jahrzehnten G. TAMMANN und seine Schule ist, hat sich eine große Zahl von Phänomenen ergeben, welche in der übrigen Chemie keine Analoga besitzen. Hierbei kann und muß die Betrachtung auf alle Reaktionen ausgedehnt werden, an denen ein oder mehrere feste Stoffe teilnehmen[3]). Aber auch die bisherigen

[1]) 109. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. STROTZER, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 107; 108. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. R. KÜRSCHNER, Kolloid-Z. **81** (1937), 40.

[2]) Vgl. hierzu das Hauptthema: „Reaktionen im festen Zustand" bei der gemeinsamen Veranstaltung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und der Fachgruppe für anorganische Chemie des V. D. Ch. Reichstreffen der Deutschen Chemiker München 1936, insbesondere die Vorträge von J. A. HEDVALL, W. JANDER, G. F. HÜTTIG, W. EITEL u. G. MASING, Angew. Chem. **49** (1936), 875—892, 895—901, 907—915. — Inzwischen sind auch die beiden ersten Monographien über diesen Gegenstand erschienen: J. A. HEDVALL, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe", Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938, und W. JOST, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen", Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937.

[3]) Vgl. 103. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl. Abt. IIb **145** (1936), 648; bzw. Mh. Chem. **69** (1936), 42. — 105. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, Tekniska Samfundets Handlingar (Göteborg) **1936**, Nr. 5, 125.

Ergebnisse auf einem wesentlich enger begrenzten Gebiet berechtigen zu der Hoffnung, zu allgemeinen prinzipiellen Fragen — wie etwa den gemeinsamen Grundlagen der klassischen VAN'T HOFF'schen Affinität und der katalytischen Kräfte oder der Aufschließbarkeit fester Stoffe und anderen — in fördernder und neuartiger Weise Stellung nehmen zu können.

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit dem Reaktionstypus A fest + B fest ⟶ AB fest. Sie stellt also eine Ergänzung zu einer größeren Anzahl von uns bereits veröffentlichter Arbeiten dar und soll für uns voraussichtlich den Abschluß mit diesem Arbeitsgebiet bedeuten. Der untersuchte Vorgang war stets so, daß die beiden Kompenten im gepulverten Zustand bei Zimmertemperatur innig vermischt, dann Anteile hiervon während bestimmter Zeiten auf irgendeine erhöhte konstante Temperatur gehalten und nach dem Auskühlen bestimmte Eigenschaften des Pulvers festgestellt wurden. Für die Mehrzahl der Untersuchungen wurde ein Gemenge von Zinkoxyd und Eisenoxyd gewählt. Wird das Zinkoxyd und Eisenoxyd im stöchiometrischen Verhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3 gemischt, so mündet die Reaktion eindeutig in der Bildung des kristallisierten Zinkferrits $ZnFe_2O_4$. Ein solches Mischungsverhältnis wurde bis jetzt bei allen unseren Untersuchungen eingehalten; auch die vorliegende Mitteilung berichtet über Versuche mit dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis, soweit es uns im Interesse einer abschließenden, mit unseren experimentellen und theoretischen Hifsmitteln erreichbaren und die früheren Ergebnisse ergänzenden Aufklärung notwendig erschien.

Darüber hinaus ist aber diesmal auch das Mischungsverhältnis kontinuierlich variiert worden und insbesondere wurden die Erscheinungen berücksichtigt, die sich bei geringen Zusätzen der einen Komponente zu einem großen Überschuß der anderen Komponente einstellen.

Eine besondere Sorgfalt wurde diesmal dem Studium des Verhaltens der reinen gepulverten, also unvermischten Komponenten zuteil. Um die Zahl der Komplikationsmöglichkeiten nicht unnötig zu vermehren, wurden zur Herstellung der Mischungen nur hochgeglühte Ausgangsstoffe verwendet; sie waren also sicher frei von Gitterbaufehlern und es war nicht zu befürchten, daß sie infolge irgendwelcher Ausheilungsprozesse noch ein Eigenleben führen könnten; sie waren im thermodynamischen Sinne für sich allein sicher „tot". Um aber brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten, wurde jeder dieser

hochgeglühten Stoffe vor seiner Vermengung für sich allein sehr weitgehend zerrieben. Ein solcher Vorgang kann erhebliche, mit einer Vermehrung der freien Energie verbundene Veränderungen herbeiführen[1]). Diese Veränderungen beruhen nicht nur auf einer Vergrößerung der Oberfläche und damit der Oberflächenenergie, sondern sie können auch Deformationen des Kristallgitters herbeiführen und insbesondere die bei der Zerreibung entstehenden Flächen können anders, und zwar energiereicher als die bei einem natürlichen gesunden Wachstum eines Kristalls sich bildenden Begrenzungsflächen sein; das geht mit aller Deutlichkeit auch aus den vorliegenden Versuchsergebnissen hervor. Infolgedessen wird ein solches zerriebenes Pulver bei einer allmählichen Temperatursteigerung wieder in den ursprünglichen, vor dem Zerpulvern vorhandenen Zustand übergehen und dabei Zustände durchschreiten, welche man in ihrer Gesamtheit als Rekristallisation der Kristallgitter und analog (zeitlich vorangehend) als Rekristallisation der Kristalloberfläche bezeichnen kann. Da die Ursachen dieser Vorgange auch die Ursachen für eine Wechselwirkung mit einem zweiten Stoff sind, und da man ferner bei den Wechselwirkungen zweier Stoffe genau unterscheiden muß zwischen dem, was die einzelne Komponente bereits für sich allein vollführt und welche Effekte auf Kosten einer Koexistenz mit einer zweiten Komponente zu setzen sind, so war eine ausreichende Kenntnis des Verhaltens der Einzelkomponenten eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen.

Schließlich wurde versucht, wenigstens ein gut untersuchtes Beispiel über das Verhalten eines Pulvergemisches zu schaffen, dessen beide Komponenten im klassischen Sinne nicht befähigt sind, sich miteinander chemisch zu verbinden oder im deutlichen Ausmaße feste Lösungen zu geben. Es sind diese Zustände, wie sie bei den geologischen und keramischen Prozessen und insbesondere auch bei dem System Katalysator/Katalysatorträger sehr häufig verwirklicht sind. Zu diesem Zwecke wird vorliegend über Untersuchungen an dem System Berylliumoxyd/Eisenoxyd berichtet.

Zur Kennzeichnung der hier untersuchten Präparate wurden die folgenden Methoden verwendet: Röntgenspektroskopische Aufnahmen, Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des Schüttgewichtes und der Farbe, der Sorptionsfähigkeit gegenüber Methanoldämpfen bei konstanter Temperatur und verschiedenen Drucken, der

[1]) G. Tammann u. E. Jenckel, Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930), 245; G. F. Hüttig u. M. Kantor, Z. analyt. Chem. **86** (1931), 97.

Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen bei konstanter Temperatur und verschiedenen Konzentrationen, der katalytischen Fähigkeit gegenüber der Reaktion des Zerfalles von Stickoxydul und der Ketonisierung von Alkohol und gelegentlich auch andere Methoden.

Die nachfolgende Mitteilung der experimentellen Ergebnisse gliedert sich in 10 Abschnitte, von denen die ersten vier sich mit Präparaten im stöchiometrischen Verhältnis $1\,ZnO : 1\,Fe_2O_3$ und den Einzelkomponenten befassen, die nächsten vier Abschnitte vor allem auch variable Mischungsverhältnisse berücksichtigen, während die beiden letzten Abschnitte das System Berylliumoxyd/Eisenoxyd betreffen. Jeder Abschnitt gliedert sich meist in A. die Beschreibung der untersuchten Präparate, B. die experimentelle Anordnung, C. die Versuchsergebnisse, D. Darstellung der Ergebnisse für die Auswertung und E. die Auswertung selbst.

Schließlich sei auf die prinzipiell wohl größte Schwierigkeit dieses Arbeitsgebietes hingewiesen. Die Zahl der Bestimmungsstücke für das Pulver eines Oxydes und noch mehr für dasjenige eines Gemisches ist sehr groß[1]). Es ist unvergleichlich schwieriger, ein Oxydpräparat mit gleichen Eigenschaften neu herzustellen, als etwa eine gleiche flüssige Lösung zu bereiten. Bei einer flüssigen Lösung ist im allgemeinen dieser Gleichheit nur eine Grenze durch die Genauigkeit der Waage und der maßanalytischen Geräte gesetzt. Hingegen zum Beispiel zweimal hintereinander Eisenoxydpulver herzustellen, deren magnetische Massensuszeptibilität sich nicht um mehr als etwa $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ unterscheidet (wo doch die Meßgenauigkeit sicher größer als $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ ist), das ist äußerst schwierig; und ähnlich ist es mit den sorptiven, katalytischen und anderen Eigenschaften Nur durch Schaffung einer größeren einheitlich geleiteten Arbeitsgemeinschaft, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen zustande kam, schien es uns möglich, diese Schwierigkeiten in ausreichendem Maße herabzudrücken und eine Vergleichbarkeit und Bezugsmöglichkeit der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse zu erreichen. Leider sind gelegentlich doch manche Kollektivmaßnahmen einem ausgeprägten Individualismus oder der Ungunst äußerer Verhältnisse zum Opfer gefallen.

Wir wollen im nachfolgenden zwei Präparate als „identisch" bezeichnen, wenn sie verschiedene Anteile des gleichen gut durchmischten Pulvers darstellen. Auch bei identischen Präparaten muß man auf

[1]) Eines dieser Bestimmungsstücke ist das „Hohlraumsystem", vgl. hierzu E. Manegold, Kolloid-Z. **80** (1937), 253; **81** (1937), 19, 36; (Chem. Z. **1938** I, 33 f.).

deren Untersuchung zu möglichst wenig verschiedenen Zeitpunkten — obgleich Alterungsvorgänge bei Zimmertemperatur nur nach jahrelanger Aufbewahrung festgestellt werden konnten — und auf eine geringe Verschiedenheit der alle äußeren Einwirkungen ausschließenden Aufbewahrung Rücksicht nehmen; namentlich verändert eine Sorption von Gasen, insbesondere wohl Wasserdampf, und deren nachherige Entfernung die sorptiven und katalytischen Eigenschaften der Oberfläche. Wir wollen zwei Präparate als „gleich" bezeichnen, wenn sie nach der gleichen Arbeitsvorschrift entstanden sind; hier ist es auf alle Fälle notwendig, mit einer empfindlichen Methode zu prüfen, inwieweit sich eine solche Gleichheit auch auf die Eigenschaften bezieht. In der nachfolgenden Mitteilung tragen nur identische Präparate die gleiche Bezeichnung.

I. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen

Versuche von Otto Hnevkovsky

I A. Die untersuchten Präparate

Das Präparat ZnO/Fe_2O_3 I [50/50, $t_1 = 20°$, Sedlatschek[1])] ist aus den gleichen Ausgangspräparaten und in der gleichen Weise hergestellt worden wie dasjenige Präparat, das von Hüttig, Ehrenberg und Kittel[2]) als Ausgangsstoff für ihre Arbeit verwendet wurde. In der gleichen Weise, wie dort für die „6-Stundenreihe" angegeben ist, wurde durch Erhitzen verschiedener Anteile auf verschieden hohe konstante Temperaturen die Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 I (50/50, $t_1 = x$, Sedlatschek) dargestellt (vgl. auch Abschnitt 2 A).

Die Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 II (46,55/53,45, $t_1 = x$, Sedlatschek) wurde aus dem identischen Zinkoxyd und Eisenoxydpräparat wie die vorige Reihe durch Vermischen in der gleichen Art hergestellt, nur daß hier das Verhältnis $ZnO : Fe_2O_3 = 1{,}000 : 1{,}148$ betrug.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sind mit Präparaten der Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 I ausgeführt, insofern die Temperatur der Vorerhitzung $t_1 = 700°$ oder höher war; alle übrigen Präparate entstammen der Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 II.

I B. Die experimentelle Anordnung für die Röntgenuntersuchungen

ist die gleiche wie sie für die Aufnahmen von Präzisionsröntgenogrammen in der 99. Mitteilung[3]) (S. 173) und 93. Mitteilung[4]) (S. 113) verwendet wurde.

---

[1]) Der Präparatenbezeichnung ist immer in Klammern beigefügt, das Verhältnis Mol-% ZnO/Mol-% Fe_2O_3, die Temperatur der Vorbehandlung $= t_1$ und der Name dessen, der es hergestellt hat.

[2]) 96. Mitteilung: G. F. Hüttig, M. Ehrenberg u. H. Kittel, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 114, 1. Absatz.

[3]) 99. Mitteilung: G. F. Hüttig u. E. Zeidler, Kolloid-Z. **75** (1936), 170.

[4]) 93. Mitteilung: G. F. Hüttig u. E. Strotzer, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 97.

Zu dem pulverförmigen Präparat wurde das gleiche Volumen Kollolith zugesetzt und dieses Gemenge durch schwaches Erwärmen zähflüssig gemacht. Aus dieser zähflüssigen Masse wurden Fäden gezogen, die bei dem Abkühlen zu Stäbchen erstarrten. Nachdem diese Stäbchen unter dem Mikroskop auf gleichmäßige Beschaffenheit geprüft waren, wurden sie im Einsatzstück der DEBYE-SCHERRER-Kamera zentriert. Ein Drehen der Stäbchen während der Aufnahme fand nicht statt.

Es war sehr erwünscht, in ein und derselben Röntgenaufnahme sowohl die Interferenzen des ZnO als auch diejenigen des Fe_2O_3 zu erfassen. In einem Gemisch der Oxyde eines zwei- und dreiwertigen Metalls sind die Vorbedingungen hierfür gut erfüllt, wenn es eine Röntgenstrahlung gibt, für welche das zweiwertige Metall nahe unterhalb, das dreiwertige Metall nahe oberhalb der Absorptionskante liegt. Die Fälle, wo diese Bedingung erfüllt werden kann, sind selten. Für das System ZnO/Fe_2O_3 erfüllt die hier von uns angewendete Chromstrahlung diese Bedingungen sehr günstig.

Um die Einflüsse irgendwelcher Fluoreszenzstrahlung des Präparates auszuschließen, wurden in der Kamera zwischen Präparat und Film Filter für das sichtbare Licht eingeschaltet; als Filter wurde ein Papier benützt, das nur eine geringe Strukturabbildung bei der Durchstrahlung ergab. Um eine Rückstrahlung von den Kamerawänden zu vermeiden, war hinter den Film ein 1 mm starker Aluminiumstreifen gelegt. Die gesamte Kammer war von einem 5 mm starken Bleipanzer umgeben. Die Cr K_β-Strahlung wurde nicht herausfiltriert. Bei allen Aufnahmen wurde die Spannung auf 32000 Volt und der Strom auf 10 mA gehalten. Die Expositionszeit ist bei der Besprechung jeder Aufnahme angegeben.

Die vorausgehend beschriebenen Maßnahmen (Papierfilter, Aluminiumblech, Bleipanzer) sollten, insoweit es unsere Anordnung zuläßt, jede allgemeine Schwärzung des Filmes, welche nicht von dem Präparat herrührt, vermeiden. Denn gerade auch die Verschiedenheiten in der allgemeinen Schwärzung, welche von den verschieden vorerhitzten Präparaten verursacht werden, sind uns bei der Deutung der Vorgänge sehr wichtig. Um sicher zu sein, daß in dieser Beziehung alle unerwünschten Einflüsse ausgeschaltet sind, wurde von den auf 500—700° vorerhitzten Präparaten jede Röntgenaufnahme mindestens einmal wiederholt. Jede Wiederholung wurde an einem neu hergestellten Stäbchen ausgeführt. Vor jeder Wiederholung wurde die Röntgenröhre zerlegt, eine andere Kathode eingefügt,

und diese betriebsfertige Röhre zu Test-Aufnahmen verwendet, um sich von der Güte der Strahlung zu überzeugen.

I C. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen

Das keiner Hitzevorbehandlung unterworfene Präparat zeigt im Röntgenogramm (Belichtungszeit $19^1/_2$ Stunden) sowohl die Linien des ZnO als auch diejenigen des Fe_2O_3. Die Linien des ZnO zeigen einen deutlichen LAUE-Effekt, diejenigen des Fe_2O_3 tun dies nicht.

Das auf 450° vorerhitzte Präparat ($t_1 = 450°$) zeigt im Röntgenogramm (Belichtungszeit $19^1/_2$ Stunden) das gleiche Bild wie das vorangehende Präparat. Der LAUE-Effekt der ZnO-Linien wurde hier noch ausgeprägter beobachtet.

Das auf 500° vorerhitzte Präparat ($t_1 = 500°$) zeigt im Röntgenogramm (Belichtungszeit $18^1/_2$ Stunden) eine auffallend schwache Wiedergabe sowohl der Linien des ZnO als auch derjenigen des Fe_2O_3. Die allgemeine Schwärzung des Untergrundes zeigt eher eine Zunahme.

Das auf 550° vorerhitzte Präparat ($t_1 = 550°$) mit der Belichtungszeit von $21^1/_2$ Stunden zeigt wohl mit Rücksicht auf die erhöhte Expositionsdauer alle Linien deutlicher. Die Linien des Fe_2O_3 sind sowohl ihrer Lage als auch ihrer Beschaffenheit nach nicht merklich verändert. Dasselbe gilt in bezug auf die Lage der ZnO-Linien. Hingegen beschränkt sich der LAUE-Effekt auf das Vorhandensein einzelner feiner Punkte, die namentlich in der Nähe des Durchstoßpunktes gut zu beobachten sind. Die allgemeine Schwärzung ist deutlicher als bei den vorangehenden Präparaten.

Von dem auf 600° vorerhitzten Präparat ($t_1 = 600°$) wurde eine große Anzahl von Röntgenogrammen mit der Belichtungszeit von 22 Stunden aufgenommen. Es ergibt sich hierbei übereinstimmend: Es zeigt sich durchwegs eine starke allgemeine Schwärzung, in welcher die Linien des Fe_2O_3 vielfach noch recht deutlich, an den gleichen Stellen wie bei dem nicht vorerhitzten Präparat und ohne Verbreiterung erkennbar sind. Hingegen waren die Linien des ZnO nicht mehr feststellbar; nur in einem einzigen Röntgenogramm konnten sie andeutungsweise gefunden werden.

Das auf 650° vorerhitzte Präparat ($t_1 = 650°$) zeigt die allgemeine Schwärzung in einem auffallend gesteigerten Ausmaße. Bei Belichtungszeiten von 20 Stunden ist hierin überhaupt keine Linie wahrnehmbar. Bei einer Belichtungszeit von 32 Stunden wird

eine einzige, sehr diffuse Linie wahrnehmbar. Diese Linie entspricht sicher keiner Linie des ZnO oder Fe_2O_3. Sie liegt nach Anbringung der Stäbchen-Korrektur bei 32,2. Aus dem von HOLGERSSON[1]) für den Franklinit $ZnFe_2O_4$ mitgeteilten Wert $a_w = 8{,}432 \pm 3$ läßt sich berechnen, daß dieses Kristallgitter durch Reflexion an seinen (200) Ebenen in unserer Anordnung eine Linie bei 31,482 geben müßte; in ähnlicher Weise berechnet sich aus der Angabe von CLARK, ALLY und BADGER[2]) $a_w = 8{,}423$ die Lage der Linie bei $\delta/_2 = 31{,}508$. Man wird also die hier von uns beobachtete Linie am ehesten dem kristallisierten $ZnFe_2O_4$ zuzuschreiben haben. Die gleiche Linie wurde auch auf den Röntgenogrammen mit 42-stündiger Belichtungszeit beobachtet, wo überdies ganz schwach angedeutet einige Linien des Fe_2O_3 wahrnehmbar waren.

Von den auf 700° vorerhitzten Präparaten ($t_1 = 700°$) wurden sowohl solche der Präparatenreihe *C* (Belichtungszeit $26^1/_2$ Stunden), als auch der Reihe *B* (Belichtungszeit 24 Stunden) untersucht; das Ergebnis war in allen Fällen das gleiche. Die allgemeine Schwärzung ist im Vergleich zu den vorigen Präparaten stark herabgemindert, es werden deutlich Linien beobachtet, welche dem kristallisierten $ZnFe_2O_4$ zukommen, und es sind andeutungsweise noch einige Linien vorhanden, welche möglicherweise dem Fe_2O_3 zukommen. Angesichts der immer noch deutlich vorhandenen allgemeinen Schwärzung ist eine Beurteilung bezüglich einer etwaigen Verbreiterung der Linien in diesem Röntgenogramm nicht möglich.

Das auf 800° vorerhitzte Präparat ($t_1 = 800°$) zeigt eine weitere Verstärkung der Linien des kristallisierten $ZnFe_2O_4$ und eine weitere Abnahme der allgemeinen Schwärzung. Die Linien der Ausgangsstoffe können nicht festgestellt werden.

I D und E. Auswertung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen

Von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL (96. Mitteilung l. c. S. 121 am Fuß der Abb. 2) ist für die Veränderungen, welche sich bei einem allmählich ansteigenden Erhitzen eines stöchiometrischen Gemisches von Zinkoxyd/Eisenoxyd innerhalb der Kristallgitter vollziehen, ein Schema aufgestellt worden. Die nunmehr zur Verfügung stehenden röntgenspektroskopischen Untersuchungen ermöglichen es, die Richtigkeit dieses Schemas zu prüfen und das Wesen der Vorgänge genauer zu beschreiben. Nach diesem Schema sollen

---

[1]) S. HOLGERSSON, Lunds Univ. Årskrift, N. F. Avd **2**, 23, Nr. 9 (1927).
[2]) G. L. CLARK, A. ALLY und A. E. BADGER, Am. J. Sci. **23** (1931), 539.

1. bei einer in der früher angegebenen Weise vorgenommenen Erhitzung des Gemisches bis etwa **375°** keine Veränderungen der Kristallgittereigenschaften nachweisbar sein. Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Röntgenbilder bestätigen diese Feststellung.

2. Das genannte Schema nimmt in dem Erhitzungsintervall von **375°** bis etwa **600°** eine „erste Diffusion" mit einem Temperaturinkrement von 30,000 cal an. Die Röntgenbilder zeigen bis zu einer Vorerhitzung der Präparate auf **450°** keine nachweisbare Veränderung. Auffallend und wohl nur aus den tiefergreifenden Veränderungen der Oberfläche ist die Schwächung aller Linien bei dem auf **500°** vorerhitzten Präparat zu erklären. Wichtig scheint uns die Feststellung, daß bei dem Röntgenbild des auf **550°** vorerhitzten Präparates der bis dahin vorherrschende LAUE-Effekt der Zinkoxyd-Interferenzen fast völlig verschwindet. Die makroskopischen Zinkoxyd-Kristalle scheinen also in diesem Temperaturgebiet einem Zerbröckelungsvorgang in einzelne kleinere ungeordnete Kristallaggregate zu unterliegen. Dies ist aber doch wohl nur unter dem Einfluß einer Diffusion von Fremdmolekülen in das Zinkoxyd-Gitter vorstellbar, so wie es unserer auf anderen experimentellen Grundlagen gebildeten Auffassung über die erste Diffusion bereits entspricht.

Eine merkliche Veränderung der Dimensionen des Zinkoxydgitters wird hierbei nicht beobachtet. Dies würde im Einklang mit der Beobachtung stehen, daß auch die Veränderung der magnetischen Suszeptibilitäten bis zu dieser Temperaturvorbehandlung nicht groß ist; da mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß die magnetische Suszeptibilität der in dem Zinkoxydgitter diffundierenden Eisenoxydmoleküle wesentlich anders als diejenige der im kristallisierten Fe_2O_3-Aggregat befindlichen Eisenoxydmoleküle ist, so darf auch angenommen werden, daß nur ein geringer Bruchteil der gesamten, in dem System enthaltenen Eisenoxydmoleküle an dieser „ersten Gitter-Diffusion" beteiligt ist; die Lage und Intensität sowohl der Linien des Eisenoxydgitters, als auch derjenigen des Zinkoxydgitters ist noch kaum merklich verändert, wenn auch schon eine allgemeine Schwärzung des Röntgenbildes eine Zunahme zeigt. Bei der „ersten Gitter-Diffusion" erreicht also die Konzentration der Fe_2O_3-Moleküle innerhalb des Gitters des Zinkoxyds keine hohen Beträge.

3. Das Schema von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL nimmt in einem Bereich von **600°** bis etwa **750°** eine „zweite Diffusion" mit dem Temperaturinkrement von 70,000 cal an und vermutet, daß diese Diffusion von einer Bildung von $ZnFe_2O_4$-Molekülen begleitet ist, daß es jedoch hier noch nicht zu einer Bildung von kristallisiertem $ZnFe_2O_4$ kommt. Aus den Röntgenbildern muß gefolgert werden, daß bei **600°** eine vollständige Zerstörung des Zinkoxydgitters (keine ZnO-Linien mehr) und der Übergang des Zinkoxyds in den amorphen Zustand erfolgt (allgemeine Schwärzung der Röntgenbilder). Wenn also die Konzentration der Fe_2O_3-Moleküle innerhalb des Zinkoxydgitters einen bestimmten, jedenfalls temperaturabhängigen Schwellenwert überschritten hat, so findet ein allgemeines Zusammenbrechen des Zinkoxydgitters statt, wobei es in den ungeordneten amorphen Zustand übergeht. Die für diesen Effekt erforderliche Eisenoxydmenge ist erheblich geringer, als dem Äquivalent des Zinkoxyds entsprechen würde; die in dem Röntgenbild noch deutlich vorhandenen Linien der Eisenoxydkristalle zeigen, daß noch große Mengen des Eisenoxyds in Bezug auf sein Kristallgitter unverändert vorliegen und an diesen Vorgängen nicht beteiligt sind.

Erst das bei **650°** vorbehandelte Präparat läßt auch keine Linien des Eisenoxyds mehr erkennen[1]). Es liegt also jetzt eine (und wohl nur eine einzige) amorphe Phase vor, welche ZnO und Fe_2O_3 im stöchiometrischen Verhältnis enthält.

Man wird diese Phase als eine chemische Verbindung zwischen ZnO und Fe_2O_3 ansprechen müssen, wobei aber die Tatsache, daß im kristallisierten Zustand nur die eine Verbindung $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ($= ZnFe_2O_4$) bekannt ist, nicht beweist, daß im amorphen Zustand nicht auch Verbindungen in anderen Verhältnissen ($ZnO_xFe_2O_{3y}$) möglich wären. Wir schreiben dem hier angetroffenen Zustand den Charakter einer chemischen Verbindung u. a. auch aus thermodynamischen Wahrscheinlichkeitsgründen zu[2]). Wenn auch die von uns hier betrachteten chronologisch aufeinander folgenden Zustände nicht auf isothermem Wege erhalten wurden, so besteht doch wohl kein Zweifel, daß sich zwar die Lebensdauern, aber nicht die Aufeinanderfolge der Zustände ändern würden, falls man den Vorgang isotherm leitet. In einem solchen Fall muß die hier betrachtete amorphe Phase einen geringeren Gehalt an freier Energie haben

[1]) In der 75. Mitteilung G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 309, sind bereits einige weniger genaue Röntgenbilder des Systems ZnO/Fe_2O_3 mitgeteilt. Wir weisen darauf hin, daß auch dort bei einer Temperatur etwas oberhalb 700° keine Interferenzlinien festgestellt wurden.

[2]) Bezüglich der prinzipiellen Erörterung solcher Vorgänge vom thermodynamischen Standpunkt vgl. 75. Mitteilung, l. c. S. 306 f.

als das ursprüngliche Gemisch von kristallisiertem Zinkoxyd und Eisenoxyd; diese Forderung legt die Annahme einer unter Verminderung der freien Energie entstandenen chemischen Verbindung innerhalb der amorphen Phase nahe.

4. Das Schema von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL nimmt an, daß von etwa **750°** an die Bildung des kristallisierten Zinkferrits ($ZnFe_2O_4$) beginnt. Diese Annahme wird durch die Röntgenbilder bestätigt, indem schon das bei **700°** hergestellte Präparat die ersten Linien des kristallisierten Zinkferrits zeigt und gleichzeitig wieder einen Rückgang der allgemeinen Schwärzung erkennen läßt. Dieser Vorgang ist bei dem auf **800°** vorerhitzten Präparat noch weiter vorgeschritten.

2. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf des reinen Zinkoxyds, Eisenoxyds und der Gemische beider im stöchiometrischen Verhältnis I ZnO : I Fe_2O_3

Versuche von WILHELM SEDLATSCHEK

2 A. Die untersuchten Präparate

Das Präparat ZnO I (100/0, $t_1 = 20°$, SEDLATSCHEK) wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es in der 96. Mitteilung (l. c. S. 113, 2. Absatz) beschrieben ist. Aus diesem Ausgangspräparat wurde die Präparatenreihe ZnO I (100/0, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) hergestellt, indem verschiedene Anteile hiervon in der gleichen Weise, wie dies in der 96. Mitteilung für die Mischungen angegeben ist, während 6 Stunden auf verschieden hohen konstanten Temperaturen gehalten wurden.

Das Präparat Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = 20°$, EHRENBERG) ist identisch mit dem Eisenoxydpräparat, welches in der 96. Mitteilung (l. c. S. 113, 1. Absatz) beschrieben ist. Aus diesem Ausgangspräparat wurde die Präparatenreihe Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) hergestellt, indem verschiedene Anteile hiervon in der gleichen Weise, wie dies in der 96. Mitteilung für die Mischungen angegeben ist, während 6 Stunden auf verschieden hohen konstanten Temperaturen gehalten wurden.

Bezüglich der Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 I (50/50, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) vgl. Abschn. 1 A.

Die Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 III (50/50, $t_1 = x$, EHRENBERG) umfaßt die identischen Präparate, wie sie in der 96. Mitteilung (l. c. S. 114) als „6-Stunden-Reihe" angegeben sind (vgl. auch Abschn. 5 A).

Das Präparat ZnO I (100/0, $t_1 = 20°$, SEDLATSCHEK), und das zur Herstellung der Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 I (50/50, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) verwendete Eisenoxyd wurden einer genauen analytischen Prüfung unterzogen. Das Zinkoxyd zeigte einen Gehalt von 0,004% Cu (kolorimetrisch bestimmt), wenn das Sieben durch das Kupfersieb ohne Vorsicht durchgeführt wurde. Bei einem vorsichtigen, das Abreiben des Siebmaterials vorbeugenden Sieben konnte sowohl in dem Zinkoxyd als auch in dem Eisenoxyd überhaupt kein Kupfergehalt nachgewiesen werden; nur solche kupferfreie Ausgangs-

materialien wurden zur Herstellung der Mischungen verwendet. Die Prüfung auf Platin (wegen der Verwendung von Platintiegeln bei dem Glühen) verlief bei allen Ausgangsmaterialien negativ. Die Feuchtigkeit betrug bei dem Zinkoxyd 0,04%, bei dem Eisenoxyd 0,01%.

2 B. Die Ausführung der Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf erfolgte in der gleichen Anordnung, wie sie im Abschn. 6 B beschrieben ist. Es erwies sich als zweckmäßig, den Schliff *S* (Abb. 10) mit einer Quecksilberdichtung zu versehen.

2 C. Die Ergebnisse der Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf von Zinkoxyd, Eisenoxyd uod Gemische beider im Verhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3

a) Ergebnisse von Vorversuchen

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist sehr groß, wenn der Gleichgewichtsdruck klein ist. Bei Gleichgewichtsdrucken etwa unterhalb 30 mm stellt sich praktisch sofort ein konstanter Druck ein, der sich auch während der darauffolgenden längeren Zeiten nicht mehr ändert. Bei höheren Drucken betragen die Einstellungszeiten $^1/_2$—1 Stunde; geringfügige Änderungen des Gleichgewichtsdruckes können aber auch während erheblich längerer Zeiten beobachtet werden; hier dürfte bereits eine Veränderung des Sorbens durch das kondensierte Methanol, so wie sie aus den Reversibilitätsversuchen (vgl. weiter unten) gefolgert werden muß, in Erscheinung treten. Bei den Versuchen mit höheren Gleichgewichtsdrucken muß das Quecksilber mit Hilfe des Niveaugefäßes (vgl. Abb. 10) sofort auf die Marke *m* eingestellt und auf dieser gehalten werden.

Die thermodynamische Reversibilität der Gleichgewichtseinstellung ist vollkommen gewährleistet, wenn der Gleichgewichtsdruck klein ist, also etwa 30—40 mm nicht übersteigt. Das auf $t_1 = 300^0$ vorbehandelte Präparat der Reihe ZnO/Fe_2O_3 III (50/50, Ehrenberg) ergab bei einer portionsweisen Zuführung des Methanols bis zu dem Gleichgewichtsdruck $p = 37$ mm innerhalb des Versuchsfehlers die gleiche Sorptionsisotherme (20°), wie sie dann sofort nachher im Verlaufe des portionsweisen Entzugs des Methanols beobachtet wurde; hier wird durch das Sorptiv weder die Oberfläche des Sorbens irreversibel verändert, noch tritt innerhalb der hier eingehaltenen Beobachtungszeiten die H. S. Taylor'sche aktivierte Sorption in Erscheinung.

Anders ist es bei den Sorptionen mit höheren Gleichgewichtsdrucken, bei denen bereits eine Kapillarkondensation angenommen werden muß. Hier wird nicht nur in dem Gebiete der Kapillar-

kondensation eine Hysteresisschleife beobachtet, sondern auch in dem Gebiete der eigentlichen Adsorption werden von den ursprünglichen Beobachtungen abweichende Druckeinstellungen gemessen, wenn inzwischen das Sorbens eine Kapillarkondensation erlitten hat. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Der linke Teil der Abb. 1 bezieht sich auf das Präparat $t_1 = 300°$ der Präparatenreihe ZnO/Fe_2O_3 III (50/50, EHRENBERG), der rechte Teil auf das Präparat $t_1 = 500°$ der gleichen Reihe. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf diejenigen Versuchsreihen,

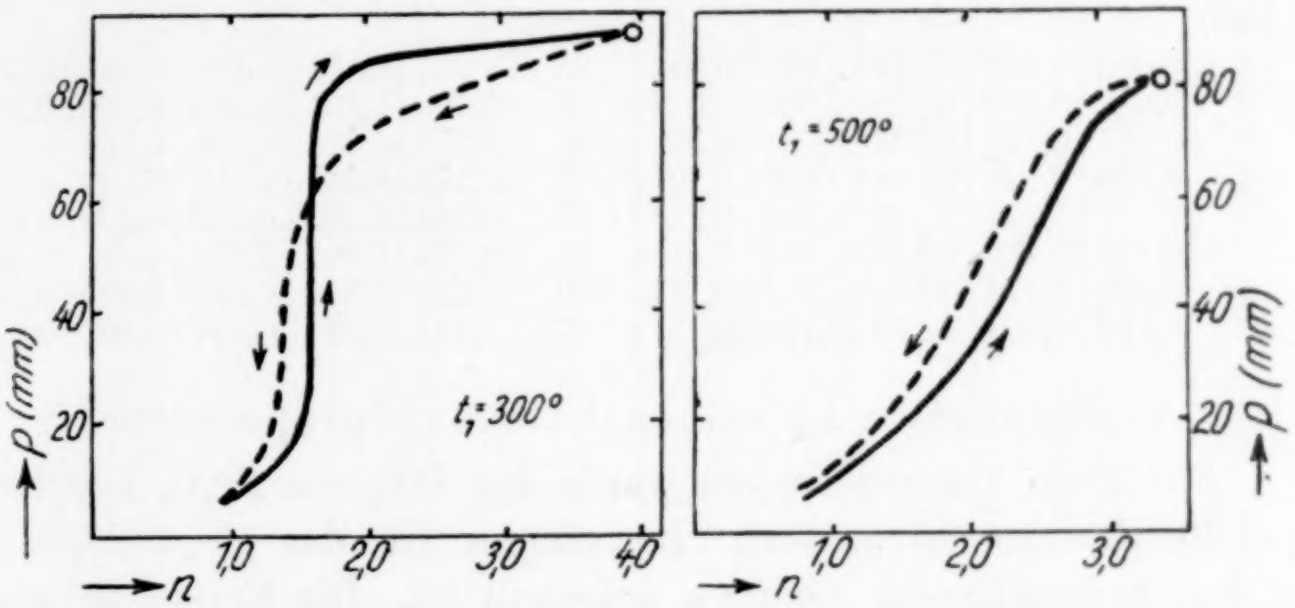

Abb. 1. Die Sorptionsgleichgewichte, gemessen bei zunehmender Menge des Sorptivs im Bodenkörper (voll ausgezogene Kurven) und abnehmender Menge des Sorptivs (gestrichelte Kurven)

welche von dem reinen Präparat ausgingen und dem Bodenkörper portionsweise Methanoldampf zuführten (= „Sorptionskurve"). Diese Versuchsreihen wurden bis zu einem Zustand durchgeführt, der in den Abbildungen durch den eingeringelten Punkt kenntlich gemacht ist. Er entspricht einem Zustand, in welchem auch die Kapillaren bereits weitgehend mit flüssigem Methanol angefüllt sind. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde wieder das Methanol portionsweise entfernt und die sich hierbei einstellenden Gleichgewichte gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in der Abbildung durch gestrichelte Kurven wiedergegeben (= „Desorptionskurven").

Man sieht, daß in dem Gebiete der eigentlichen Adsorption durch eine Benetzung der Sorbensoberfläche eine wesentliche Lockerung der Bindungsfestigkeit bewirkt wird. Die Berührung mit flüssigem Methanol scheint eine Minderung der Qualität oder Quantität der sorbierenden Stellen im Sorbens herbeizuführen.

b) Ergebnisse an reinen Zinkoxydpräparaten

Diese Versuche sind mit der Präparatenreihe ZnO I (100/0, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgenommen; die Einwaagen betrugen hier 2 g.

Tabelle 1

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimole CH_3OH ($=n$) eingetragen, welche von einem auf $t_1°$ vorerhitzten Mol ZnO bei $t_2 = 20{,}0°$ bei dem Gleichgewichtsdruck = p (mm) sorbiert wurden

t_1 =	20°	500°	600°	1000°	1100°	t_1 =	20°	500°	600°	1000°	1100°
p (mm)						p (mm)					
1	0,056	0,078	0,047	0,050	0,051	25	0,201	0,191	0,169	0,141	0,160
2	0,098	0,103	0,075	0,069	0,079	30	0,209	0,201	0,180	0,160	0,169
3	0,121	0,118	0,092	0,081	0,095	40	0,223	0,223	0,199	0,169	0,181
4	0,138	0,128	0,104	0,090	0,105	50	0,240	0,244	0,216	0,180	0,195
5	0,151	0,138	0,113	0,092	0,113	60	0,253	0,262	0,219	0,200	0,202
10	0,178	0,162	0,142	0,103	0,136	70	0,277	0,281	0,238	0,218	0,227
15	0,187	0,174	0,156	0,114	0,143	80	0,355	0,310	0,297	0,294	0,262
20	0,192	0,184	0,163	0,124	0,151	90	1,155	0,396	0,407	0,407	0,373

c) Ergebnisse an reinen Eisenoxydpräparaten

Für diese Untersuchungen wurde das Präparat Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = 20$, EHRENBERG) benützt. Im übrigen gilt das gleiche, wie es in dem vorangehenden Absatz a mitgeteilt ist. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgenommen.

Tabelle 2

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimol CH_3OH ($=n$) eingetragen, welche von einem auf $t_1°$ vorerhitzten Mol Fe_2O_3 bei $t_2 = 20{,}0°$ bei dem Gleichgewichtsdruck = p (mm) sorbiert wurden

t_1 =	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
p (mm)							
1	0,648	0,630	0,554	0,399	0,761	0,445	0,181
2	0,843	0,879	0,672	0,468	0,832	0,529	0,281
3	0,975	1,035	0,749	0,529	0,901	0,580	0,355
4	1,052	1,144	0,805	0,577	0,953	0,624	0,415
5	1,118	1,219	0,854	0,637	0,999	0,667	0,469
10	1,317	1,446	1,012	0,824	1,177	0,836	0,664
15	1,443	1,588	1,113	0,943	1,304	0,967	0,813
20	1,531	1,716	1,200	1,042	1,404	1,085	0,950
25	1,605	1,813	1,289	1,114	1,500	1,190	1,072
30	1,679	1,900	1,372	1,234	1,583	1,274	1,143
40	1,835	2,059	1,544	1,398	1,709	1,340	1,218
50	2,004	2,192	1,719	1,445	1,852	1,350	1,250
60	2,232	2,344	1,891	1,450	2,059	1,381	1,255
70	2,725	2,574	2,061	1,659	2,720	1,467	1,279
80	4,309	2,950	2,709	2,348	4,350	1,767	1,451
90		3,695		3,455		5,300	3,089

d) Die Ergebnisse an den Zinkoxyd/Eisenoxyd-Gemischen sind in der gleichen Weise wie in den vorangehenden Tabellen 1 und 2 in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millomol CH_3OH ($=n$) eingetragen, welche von einem auf t_1^0 vorerhitzten Gemisch von 1 Mol ZnO + 1 Mol Fe_2O_3 bei $t_2 = 20{,}0^0$ bei dem Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) sorbiert wurden

$t_1 =$	20°	20°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
p (mm)									
1	0,430	0,388	0,443	0,464	0,275	0,729	0,174	0,174	0,009
2	0,646	0,606	0,655	0,612	0,420	0,826	0,246	0,246	0,142
3	0,775	0,748	0,797	0,717	0,549	0,887	0,266	0,305	0,181
4	0,912	0,853	0,910	0,790	0,651	0,953	0,318	0,349	0,224
5	0,997	0,940	0,989	0,847	0,750	1,002	0,357	0,383	0,256
10	1,247	1,182	1,210	0,991	1,099	1,189	0,486	0,440	0,368
15	1,400	1,340	1,354	1,001	1,342	1,327	0,554	0,461	0,444
20	1,520	1,457	1,468	1,003	1,553	1,445	0,594	0,471	0,489
25	1,622	1,552	1,519	1,004	1,705	1,550	0,621	0,502	0,538
30	1,720	1,662	1,560	1,006	1,909	1,642	0,640	0,520	0,588
40	1,862	1,810	1,570	1,008	2,220	1,789	0,650	0,559	0,792
50	1,989	1,962	1,601	1,010	2,500	1,901	0,656	0,598	0,892
60	2,150		1,624	1,046	2,762	1,988	0,662	0,639	0,914
70	2,572		1,645	1,326	3,023	2,082	0,714	0,830	1,072
80	3,189		1,750	1,852		2,271	0,961	1,500	1,360

Die in den Tabellen 1, 2 und 3 mitgeteilten Daten sind in der Tabelle 4 noch ergänzt durch diejenigen Sorptionsmessungen, welche bei einem Druck $= p < 1$ mm aufgenommen wurden. In der Tabelle 4 ist die gleiche Bezeichnungsweise eingehalten worden wie in den vorangehenden Tabellen.

Tabelle 4

Ergänzung der Tabellen 1, 2 und 3 durch die gemessenen niedrigsten Wertpaare p/n. Die Angaben über reines Fe_2O_3 bzw. reines ZnO beziehen sich auf 1 Mol Fe_2O_3 bzw. 1 Mol ZnO. Die das Gemisch betreffenden Angaben beziehen sich auf 1 Mol Fe_2O_3 + 1 Mol ZnO

$t_1 =$	20°		300°		400°		500°		600°		700°		800°		900°	
Präparat	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n
Fe_2O_3 . .			0,26	0,311	0,88	0,249	0,31	0,324	0,17	0,115	0,15	0,232	0,14	0,052	0,05	0,189
													0,27	0,399		
ZnO . . .	0,68	0,061					0,20	0,058	0,71	0,028					*)	
1 ZnO + 1 Fe_2O_3	0,87	0,539	0,92	0,0529	0,02	0,2496	0,07	0,317	0,98	0,143	0,23	0,193	0,75	0,459	0,36	0,143
			0,99	0,299			0,90	0,661			0,79	0,633				

*) Für reines ZnO wurde gemessen für $t_1 = 1000^0$: p (mm) $= 0{,}89$, $n = 0{,}038$ und für $t_1 = 1100^0$: p (mm) $= 0{,}61$, $n = 0{,}051$.

2 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

a) Einige für die Auswertung erforderlichen Berechnungen, betreffend die Struktur der Kapillaren

Zwischen dem Dampfdruck = p, den ein in einer Kapillaren befindliches flüssiges Methanol hat, und dem Durchmesser dieser Kapillaren = D besteht bei 20° nach P. KUBELKA[1]) die Beziehung

$$D\,(\mathrm{cm}) = \frac{0{,}76 \cdot 10^{-7}}{\log\,[96/p\,(\mathrm{mm})]}\,.$$

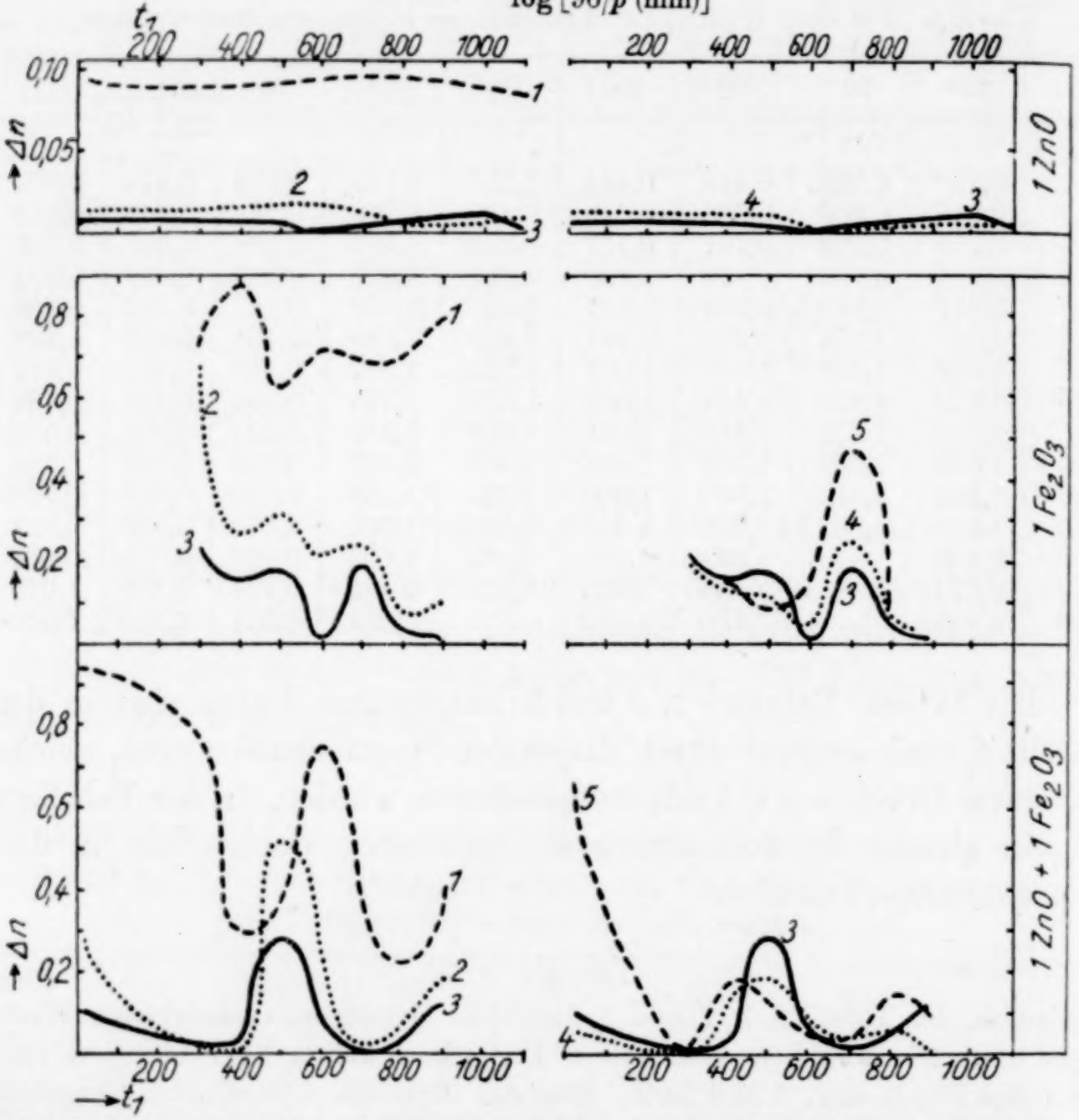

Abb. 2. Veränderungen der Kapillarvolumina von Kapillaren verschiedenen Durchmessers während ansteigender Erhitzung von Präparaten der Systeme ZnO bzw. Fe_2O_3 bzw. 1 ZnO + 1 Fe_2O_3

Wenn also $D \cdot 10^7$ =	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5 cm,
so ist p =	2,90	29,90	47,68	58,23	65,05	69,84 mm.

Wenn man also an Hand der Daten der Tabellen 1, 2 und 3 für irgendein Präparat feststellt, daß z. B. bei einer Steigerung des Druckes von 47,68 mm auf 58,23 mm von dem Bodenkörper Δn Millimole Methanol aufgenommen wurden, so weiß man, daß in dem Bodenkörper der Raum der Kapillaren mit

[1]) P. KUBELKA, Kolloid-Z. **55** (1931), 129. — P. KUBELKA u. M. MÜLLER, Kolloid-Z. **58** (1932), 189.

einem zwischen $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (also $3{,}0 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) liegenden Durchmesser gleich der Raumbeanspruchung von Δn Millimolen Methanol ist.

Eine graphische Darstellung der so erhaltenen Daten vermittelt Abb. 2.

Es ist somit in der Abb. 2 auf der Abszissenachse die Temperatur ($= t_1$) der Vorerhitzung des Präparates aufgetragen. Da alle auf diese Abszissenachse bezogenen Kurven ein unübersichtliches Bild geben würden, ist eine Teilung vorgenommen und die gleiche Abszissenachse zweimal nebeneinander gezeichnet worden. Auf der Ordinatenachse sind die Δn-Werte aufgetragen, wobei sich im linken Teil der Abbildung die gestrichelten Kurven auf

$$\Delta D \cdot 10^7 = 1 \pm 0{,}5,$$

die schwach voll ausgezogenen Kurven auf $2 \pm 0{,}5$ und die stark voll ausgezogenen Kurven auf $3 \pm 0{,}5$ beziehen, während sich im rechten Teil der Abbildung die stark vollausgezogenen Kurven auf $\Delta D \cdot 10^7 = 3 \pm 0{,}5$ (diese Kurve ist hier für die Zwecke eines unmittelbaren Vergleiches wiederholt), die schwach voll ausgezogenen Kurven auf $4 \pm 0{,}5$ und die gestrichelten Kurven auf $5 \pm 0{,}5$ beziehen. Der obere Teil der Abbildung bezieht sich auf 1 Mol ZnO, der mittlere auf 1 Mol Fe_2O_3 und der untere auf ein Gemisch von 1 Mol ZnO + 1 Mol Fe_2O_3. Für das ZnO ist die sich auf $\Delta D \cdot 10^7 = 5 \pm 0{,}5$ beziehende Kurve nicht eingezeichnet, da sie sich zu nahe an der Abszissenachse bewegt; die einander entsprechenden Werte sind hier:

$t_1 =$	20°	500°	600°	1000°	1100°
$\Delta n =$	0,008	0,005	0,011	0,006	0,008

Man kann also dieser Abbildung entnehmen, wie sich für jedes Präparat, das in einem bestimmten Durchmesserintervall liegende Kapillarvolumen im Verlauf der fortschreitenden Erhitzung ändert[1]).

b) Die übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse und Rechenwerte

ist in der Abb. 3 gegeben. Allen Feldern gemeinsam ist die Abszissenachse, auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1$) aufgetragen ist. In den Feldern *a*, *b* und *c* sind auf der Ordinatenachse die Anzahl Millimole $CH_3OH = n$) aufgetragen, welche von 1 Mol ZnO (Feld *a*) bzw. 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *b*) bzw. dem Gemisch von 1 Mol ZnO + 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *c*) bei den konstanten Methanoldampfdrucken $p = 2$, bzw. $p = 20$, bzw. $p = 60$ mm aufgenommen

[1]) Vgl. a. die Darstellung in Abb. 5, letzte Reihe.

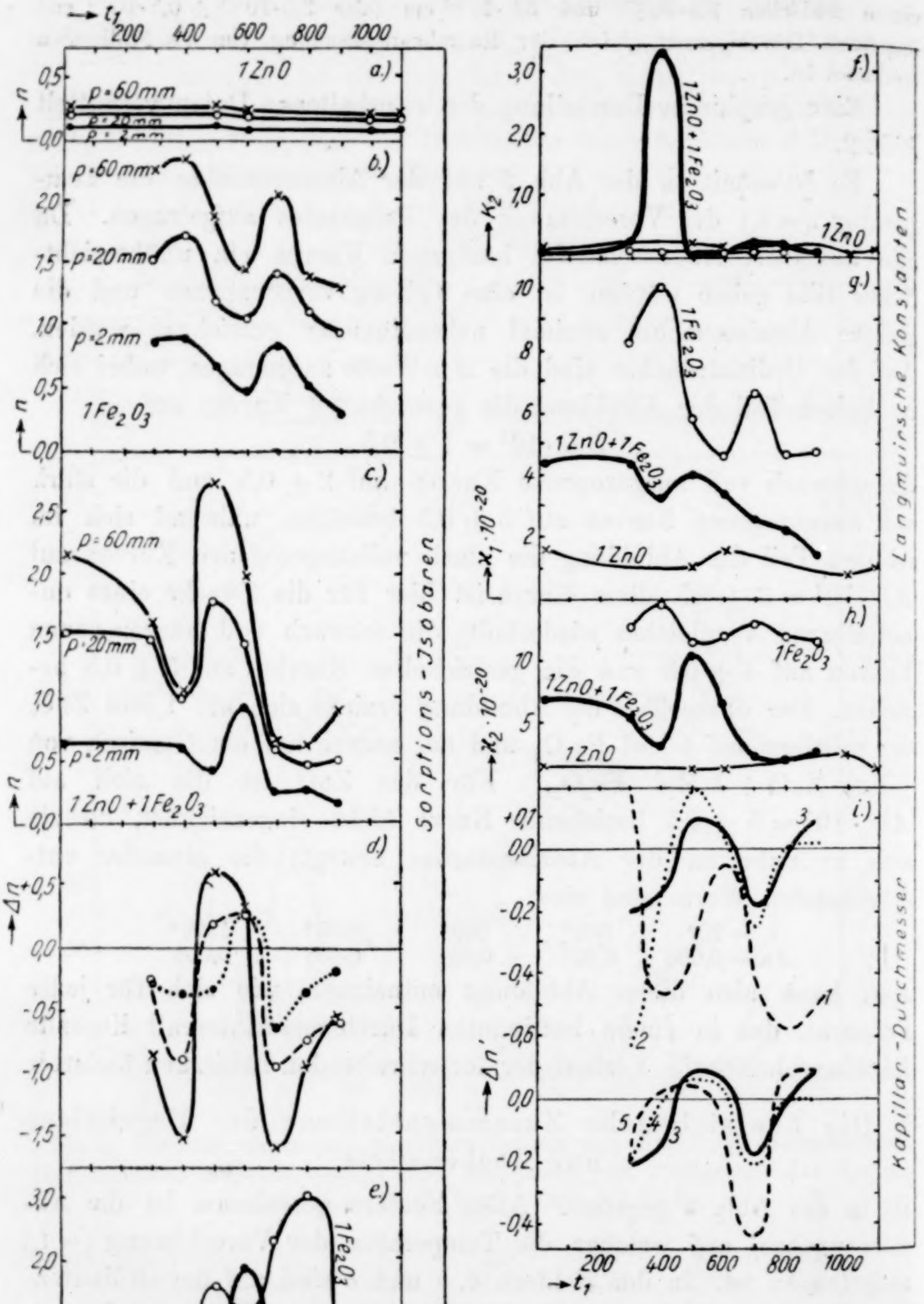

Abb. 3. Veränderungen der Sorptionsfähigkeit gegenüber CH_3OH-Dampf der Systeme ZnO bzw. Fe_2O_3 bzw. 1 ZnO + 1 Fe_2O_3 in der Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung sind die daraus abgeleiteten Rechenwerte

wurden. Die Unterlage für diese Kurven geben die entsprechenden Reihen der Tabellen 4, 5 und 6. In dem Feld *d* sind auf der Ordinatenachse die Werte Δn aufgetragen, das sind die an dem Gemisch ($1\,ZnO + 1\,Fe_2O_3$) beobachteten Mengen adsorbierten Methanols (Feld *c*), vermindert um die Summe der an 1 Mol ZnO (Feld *a*) und 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *b*) adsorbierten Methanolmengen. Diese Kurven geben also diejenigen Werte an, um welche das Gemisch mehr (bzw. weniger, falls die Ordinate negativ ist) sorbiert, als es die einzelnen Komponenten mit der gleichen Temperaturvorbehandlung im ungemischten Zustand tun würden. Die punktiert ausgezogene Kurve bezieht sich auf den konstanten Methanoldampfdruck von 2 mm, die gestrichelte auf einen solchen von 20 mm und die voll ausgezogene auf einen solchen von 60 mm.

In den Feldern *e*, *f*, *g* und *h* der Abb. 3 sind diejenigen Konstanten aufgenommen, welche sich bei der Auswertung der Sorptionsergebnisse mit Hilfe der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme ergeben. Falls für den Sorptionsvorgang sehr einfache Voraussetzungen zutreffen (nur sorbierende Stellen einer bestimmten konstanten Qualität, monomolekularer Belag des Sorptivs auf der Oberfläche des Sorbens u. a.), so müssen sich die an ein und demselben Präparat bei den Sorptionsgleichgewichten beobachteten p/n = Wertpaare nach LANGMUIR durch eine Gleichung

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{\varkappa} + \frac{1}{\varkappa \cdot K}$$

wiedergeben lassen. In einem solchen Fall müssen sich die Punkte, welche in dem Diagramm mit den p-Werten auf der Abszissenachse und den zugehörigen Quotienten p/n auf der Ordinatenachse eingetragen werden, auf einer Geraden liegend abbilden; es ist dann die Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die Abszissenachse = $\operatorname{tg}\alpha = 1/\varkappa$ und der Abschnitt dieser Geraden auf der Ordinatenachse = $b = 1/\varkappa \cdot K$; in dem LANGMUIR'schen Vorstellungskreis ist $\varkappa$ ein Maß für die Anzahl der sorbierenden Stellen und K ein Maß für die Qualität (Güte) der sorbierenden Stellen.

Trägt man die in den Tabellen 1, 2 und 3, die die reinen Zinkoxyde, Eisenoxyde und die stöchiometrischen Gemische beider betreffenden p/n-Wertpaare, in das LANGMUIR'sche Diagramm ein, so liegen diese Punkte meist auf zwei Geraden, welche sich irgendwo zwischen $p = 5$ und $p = 20$ mm unter einem stumpfen Winkel schneiden; ein solches Verhalten kann praktisch dann beobachtet werden, wenn zwei Arten von sorbierenden Stellen wirksam sind,

welche in ihrer Qualität wesentlich untereinander verschieden sind. In manchen Fällen ist der Übergang aus der einen Geraden in die andere durch ein gebogenes Verbindungsstück gemildert. In allen Fällen beginnen sich die Kurven bei ansteigendem Druck p etwa oberhalb $p = 40$—50 mm gegen die Abszissenachse zu krümmen; wir sind hier in ein Druckgebiet gelangt, in welchem keine weitere Oberflächenadsorption, sondern eine Kondensation des Methanols in den Kapillaren erfolgt.

Auf eine Wiedergabe unserer Ergebnisse in dem LANGMUIR-schen Diagramm soll an dieser Stelle verzichtet werden[1]), zumal sie sich aus den Daten der Tabellen 1, 2 und 3 reproduzieren lassen.

Entsprechend der Beobachtung, daß in dem LANGMUIR'schen Diagramm innerhalb des hier beobachteten Bereiches sich die $(p/n)/(n)$ Wertpaare auf zwei Geraden abbilden, wird man auch zwischen zwei verschiedenen Sorten von sorbierenden Stellen und den zugehörigen Konstanten unterscheiden müssen. Die sorbierenden Stellen mit der besseren Sorptionsqualität sind es, welche bei niederen Drucken den Hauptanteil der Sorption besorgen; wir bezeichnen die darauf bezüglichen Konstanten mit dem Index 1; die Größen x_1 und K_1 wurden gerechnet, indem die durch $p = 1$ mm und $p = 5$ mm in dem LANGMUIR'schen Diagramm festgelegten Punkte durch eine Gerade verbunden wurden und der Neigungswinkel und der Abschnitt auf der Ordinatenachse zur Grundlage der Rechnung gewählt wurde. Die sorbierenden Stellen mit schlechterer Sorptionsqualität sind es, welche bei den höheren Drucken den Hauptanteil der Sorption besorgen; wir bezeichnen die darauf bezüglichen Konstanten mit dem Index 2; in der gleichen Weise wie früher sind die Größen x_2 und K_2 gerechnet aus der Verbindungsgeraden zwischen den bei $p = 20$ mm und $p = 30$ mm liegenden Punkten.

Die Zahlenwerte für die Konstanten sind aus einem Diagramm gewonnen, in welchem auf der Abszissenachse p in Millimeter ausgedrückt war und auf der Ordinatenachse $p\,(\mathrm{mm})/m$ aufgetragen war. Es bedeutet $m = n \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$, so daß also die von 1 Mol Substanz sorbierte Menge Methanol nicht in Millimolen ($= n$), sondern in Anzahl Molekülen angegeben ist. Die Zahlenwerte für x sind unabhängig von dem für p gewählten Maßsystem. Will man die Werte für K im absoluten Maßsystem haben, so muß man mit Rücksicht auf die Umrechnung Druck von 1 mm = 1333,2 Bar sämtliche K-Werte der Tabelle durch 1333,2 dividieren.

[1]) Vgl. hierzu Abb. 5, 2. und 3. Reihe.

In der Abb. 3 sind in dem Feld *e* die Werte K_1, in dem Felde *f* die Werte K_2 auf der Ordinate eingetragen. In der gleichen Weise sind in dem Felde *g* die Werte $\varkappa_1$ und in dem Felde *h* die Werte $\varkappa_2$ auf der Ordinatenachse aufgetragen.

Im Felde *i* sind in der gleichen Weise wie in Abb. 2 auf der Ordinatenachse die Werte $\Delta n'$ aufgetragen, wobei $\Delta n'$ bedeutet die dem Gemisch $1\,ZnO + 1\,Fe_2O_3$ zukommenden Δn-Werte, vermindert um die Summe der 1 Mol ZnO und 1 Mol Fe_2O_3 zukommenden Δn-Werte. Diese für $D \cdot 10^7$ cm = 1, 2, 3, 4 und 5 (jedesmal $\pm$ 0,5) gezeichneten Kurven geben ein unmittelbares Bild, in welcher Weise sich das Kapillarvolumen bei dem Erhitzen des Gemisches anders verhält, als wenn jede Komponente für sich erhitzt wird.

2 E. Die Auswertung der Versuchsergebnisse bezüglich der Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf

Die Auswertungen bezüglich der Sorptionsfähigkeiten (vgl. auch die Abschnitte 6 E. und 9 E.) gründen sich, abgesehen von der direkten Beobachtung der Sorptionsisothermen, auf der Betrachtung der Kapillarvolumina und deren Verteilung auf die einzelnen Kapillardurchmesser, wie sie vielfach von R. Zsigmondy[1]) und anderen angewendet wurde, und ferner auf der Betrachtung der Qualität und Quantität der adsorbierenden Stellen, wie sie aus der Darstellung der Versuchsergebnisse in dem LANGMUIR'schen Diagramm[2]) gefolgert werden. Beide Ausdeutungen haben von verschiedenen Autoren mancherlei Kritik und Abänderungen erfahren. Die vorliegende Mitteilung wendet diese Prinzipien als wertvollen, derzeit erreichbaren Behelf bei der Deutung des Geschehens innerhalb fester Aggregate an, sie kann und will jedoch keine Stellungnahme und keinen Beitrag zu den prinzipiellen Fragen dieser Ausdeutungen geben. Da in den Auswertungen niemals die nach diesen Theorien ermittelten Absolutwerte betrachtet werden, sondern stets nur die Veränderungen, welche dieselben im Verlaufe der Lebensgeschichte einer Anordnung fester Stoffe erleiden, und da hierbei auch meist nur der Richtungssinn der Veränderungen gewertet wird, so erscheint uns die Zulässigkeit einer solchen Grundlage vollauf gerechtfertigt[3]). Aus den gleichen Gründen waren wir nicht

[1]) Vgl. z. B. R. ZSIGMONDY, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 356—377.

[2]) J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916), 2221; **40** (1918), 1361.

[3]) Ähnliche Merkmale der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme wurden beobachtet, bzw. ähnliche Deutungen wurden in den letzten Jahren gegeben von F. CHARACHORIN und S. ELOWITZ, Acta physicochim. URSS **5** (1936), 325 (Chem. Zbl. **1937 I**, 1085); C. ZUCKERMANN, Z. Physik **88** (1934), 43 (Chem. Zbl. **1934 I**, 2565); E. STORFER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 868 (Chem. Zbl. **1936 I**, 3632); L. IMRE, Z. physik. Chem. Abt. A **177** (1936), 409 (Chem. Zbl. **1937 I**, 530); über „stufenweise" Adsorption vgl. auch die Literaturzusammenstellung bei G.-M. SCHWAB, „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik", Verlag J. Springer, Berlin 1931, S. 139. — Des ferneren interessieren hier die Arbeiten von J. C. FRAZER u. C. G. ALBERT, J. physic. Chem. **40** (1936), 101 (Chem. Zbl. **1936 I**, 3807, Untersuchungen an Kupferchromit); G. SARTORI, Gazz. chim. ital. **67** (1937), 69, 98 (Chem. Zbl. **1937 II**, 944, Untersuchungen an Zinkoxyd).

genötigt Stellung zu nehmen, inwieweit bei den von uns beobachteten Sorptionsgleichgewichten eine H. S. TAYLOR'sche „aktivierte" Adsorption mit im Spiele ist[1]).

Bei der Darstellung der Adsorptionsergebnisse in dem LANGMUIR'schen Diagramm zeigte es sich, daß sich die Ergebnisse zwanglos deuten lassen bei der Annahme, daß zwei Arten von sorbierenden Stellen vorhanden sind, und die Adsorption durch die schlechter adsorbierenden Stellen erst dann in merklichem Ausmaße einsetzt, wenn die Adsorption durch die besser sorbierenden Stellen praktisch beendet ist. So erübrigte sich die Anwendung der komplizierten LANGMUIR'schen Formel für den Fall, daß sich bei der Adsorption die Wirkung zweier Arten von adsorbierenden Stellen superponiert. Aber auch bei denjenigen Präparaten, deren erster (im Gebiete der niederen Drucke) liegende Ast nicht geradlinig, sondern etwas gekrümmt war, haben wir diesen Vorgang im Interesse einer direkten Vergleichbarkeit als Näherungsverfahren beibehalten und die dadurch bedingten Unsicherheiten in Kauf genommen; wo ein solches Beobachtungsmaterial vorliegt, ist entweder die hier gemachte Annahme der aufeinanderfolgenden Adsorption nicht streng erfüllt oder die adsorbierenden Stellen der ersten Art umfassen zwei oder mehrere qualitativ untereinander verschiedene Arten.

Nachfolgend sollen zunächst die einzelnen Komponenten, also Zinkoxyd bzw. Eisenoxyd, für sich (vgl. den 4. Absatz des Vorworts) und dann das stöchiometrische Gemisch betrachtet werden.

α) Das reine Zinkoxyd

Bei einer Vorbehandlung bis 500° ändert sich das Sorptionsvermögen bei den drei betrachteten konstanten Drucken ($p = 2$ bzw. 20 bzw. 60 mm, Abb. 3, Feld *a*) nicht und die Kapillarvolumina zeigen keine oder nur geringe Veränderungen. — Bei einer Erhitzung zwischen **500** und **800°** gehen die Werte $\varkappa_1$, K_1 und K_2 durch ein Maximum (Abb. 3, Felder *g*, *e* und *f*). Zwischen **1000** und **1100°** steigen die K_1- und $\varkappa_1$-Werte schwach, die K_2-Werte stark an, wohingegen die $\varkappa_2$-Werte absinken. Eine zusammenfassende Beschreibung und Deutung der Veränderungen, welche ein Zinkoxydpulver im Verlaufe seiner Erhitzung erleidet, ist in dem Abschn. 8E. gegeben.

β) Das reine Eisenoxyd

Die der unmittelbaren Beobachtung am nächsten stehende Auskunft gibt das Feld *b* der Abb. 3. Die dort gezeichneten Kurven stellen die Adsorptionskapazitäten („Adsorptionsvermögen") gegenüber Methanoldampf bei konstantem Druck ($p = 2$ bzw. 20 bzw. 60 mm) dar. Allen drei Kurven sind gemeinsam die Maxima bei $t_1 = 400°$

[1]) Die „aktivierte" Adsorption an Zinkoxyd wurde beobachtet von R. L. BURWELL u. H. S. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1753.

und $t_1 = 700°$, und das dazwischen liegende Minimum bei $t_1 = 600°$. Das Eisenoxydpulver erleidet also im Verlaufe einer allmählich gesteigerten Erhitzung schon für sich allein Veränderungen, welche in naher Beziehung zu den Wechselwirkungen stehen, zu denen es in Gemischen befähigt ist. Eine zusammenfassende Besprechung des Verhaltens von Eisenoxyd ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse der übrigen Untersuchungsmethoden im Abschn. 9 E. b) gegeben.

γ) Das Gemisch 1 ZnO : 1 Fe_2O_3

Das Sorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf zeigt für einen Gleichgewichtsdruck = p = konstant = 2 mm einen Verlauf (Abb. 3, Feld *c*), der ganz analog dem Verlauf der Kurve für die Hygroskopizitäten ist (Hüttig, Ehrenberg und Kittel, 96. Mitteilung, l. c. S. 121, Abb. 2). Die in der vorliegenden Mitteilung gemessenen Sorptionsvermögen bei dem konstanten Gleichgewichtsdruck = p = 20 bzw. 60 mm zeigen im Vergleich zu den bei $p = 2$ mm gemessenen Werten eine Verschiebung des Maximums von $t_1 = 600°$ auf $t_1 = 400°$ und des Minimums von $t_1 = 500°$ auf $t_1 = 400°$, während das bei $p = 2$ mm und ebenso bei den Hygroskopizitäten etwas unterhalb 400° beobachtete Maximum bei den höheren Gleichgewichtsdrucken überhaupt nicht mehr vorhanden ist.

Das Sorptionsvermögen des Gemisches ist bei allen hier betrachteten Gleichgewichtsdrucken kleiner als es den gleichen Oxyden bei gleicher Vorbehandlung, jedoch im ungemischten Zustand, zukommen würde. Nur in dem Bereich etwa $t_1 = 450$ bis 625° trifft das Gegenteil zu; hier führt die Wechselwirkung der Oxyde innerhalb des Gemisches zu einem gesteigerten Sorptionsvermögen (Abb. 3, Feld *d*). Etwas ähnliches gilt auch in bezug auf die Kapillarvolumina (Abb. 3, Feld *i*). In bezug auf die Temperaturen unterhalb 300° können wir mangels einer Vollständigkeit der erforderlichen Beobachtungen keine Aussage vornehmen.

Die gegenseitige, zwischen $t_1 = 450$ und 625° liegende Steigerung des Sorptionsvermögens der Oxyde liegt in dem Gebiet, in welchem die Röntgenuntersuchungen (vgl. Abschn. 1 C, D, E) von der ersten röntgenspektroskopisch nachweisbaren Veränderung an eine Wandlung bis zu einer interferenzfreien amorphen Phase anzeigen. Daß die Steigerung des Sorptionsvermögens bereits bei der Erreichung des amorphen Zustandes und nicht erst bei der röntgenspektroskopisch nachweisbaren Bildung von kristallisierten Zinkferritaggregaten verschwindet, ist von prinzipiellem Interesse.

Auch hier zeigt es sich, daß die Oberfläche, welche einem Sorptiv zugänglich ist, die durch eine Ordnung der Moleküle (diesmal der Zinkferritmoleküle) bedingte „Desaktivierung" rascher vollführt als die Gesamtheit der übrigen Moleküle, deren Ordnungszustand röntgenspektroskopisch erfaßbar ist. Die Oberflächenmoleküle zeigen auch hier dank ihrer größeren chemischen Reaktivität ein rascheres Durchschreiten der dem System eigentümlichen Lebensperioden. Man wird also auch innerhalb der „Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung" zu unterscheiden haben zwischen diesem rascher und daher früher an der Oberfläche stattfindenden Vorgang [etwa Bildung „zweidimensionaler Kristalle"[1])] und der später einsetzenden allgemeinen Kristallisation.

Nachfolgend werden die einzelnen Lebensabschnitte gekennzeichnet[2]).

a) Periode bis etwa $t_1 = 250^0$ (Abdeckungsperiode):

Das Sorptionsvermögen nimmt in diesem Gebiet bei einem Gleichgewichtsdruck = $p = 60$ mm sehr stark ab, dasjenige für $p = 20$ mm bleibt unverändert und dasjenige für $p = 2$ mm zeigt einen schwachen Anstieg (Abb. 3, Feld *c*). Man sieht hier deutlich, daß dieser Effekt (vgl. Abschn. 8 E) lediglich auf einer sich steigernden Abdeckung der Kapillaren-, nicht aber auf irgendeiner Veränderung der Oberflächeneigenschaften beruht. Dementsprechend zeigen die durch die Sorptionseffekte gemessenen Kapillarvolumina für alle Kapillardurchmesser eine Abnahme (Abb. 2, unterstes Feld); hingegen kann für die Werte K_1, K_2, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ irgendeine nennenswerte Veränderung nicht festgestellt werden (Abb. 3, Felder *e* bis *h*).

b) Periode von etwa $t_1 = 250—400^0$ (Periode der Aktivierung infolge der Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen):

Das Sorptionsvermögen für $p = 60$ und $p = 20$ mm nimmt in diesem Bereich sehr stark ab (Abb. 3, Feld *c*), und im Einklang damit zeigen auch die Kapillarvolumina noch eine weitere starke

---

[1]) Über „zweidimensionale Kristalle" vgl. z. B. L. H. Germer, Z. Physik **54** (1929), 408; E. Rupp, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, (1929), 586.

[2]) Es wäre von Interesse, von dem gleichen Gesichtspunkt aus auch die Veränderungen von metallischen Oberflächen zu betrachten. Experimentelle Anhaltspunkte hierfür ergeben sich bei G. J. Finch u. B. W. Bradford, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **144** (1934), 320 (Chem. Zbl. **1934** II, 1432) und bei B. W. Bradford, J. chem. Soc. London **1934**, 1276 (Chem. Zbl. **1935** II, 8).

Abnahme (Abb. 2, unterstes Feld); der durch diese Erscheinungen bedingte Abdeckungseffekt setzt sich noch in dieser Periode fort. Bei den schmalsten Kapillaren ($D = 2 \cdot 10^{-7}$) dauert diese Volumsabnahme durch diese ganze Lebensperiode bis $t_1 = 400^0$ fort, worauf dann ein plötzlicher Anstieg erfolgt. Dieser Anstieg setzt um so früher ein, je breiter die Kapillare ist, bei den breitesten, von uns berücksichtigen Kapillaren ($D = 5 \cdot 10^{-7}$ cm) setzt dieser Anstieg schon am Anfang der Periode *b*, nämlich bei $t_1 = 300^0$ ein. So wird auch in dem Maße, als sich diese Periode ihrem Ende nähert, der Abfall des Sorptionsvermögens bei den relativ höheren Drucken ($p = 60$ mm) nicht so gesteigert sein wie bei den etwas niedrigeren, die feinsten Kapillaren erfassenden Drucken. In dieser Periode *b* steigen die Werte für K_1 und K_2 an, diejenigen für $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ fallen ab. Die Qualität aller sorbierenden Stellen ändert sich, sie wird besser und die Vorstellung, daß es sich hier um die Bildung neuer („aktivierter") Moleküle handelt, erfährt durch diese Analyse eine Stütze. Gleichzeitig stellen wir fest, daß sich die Zahl der sorbierenden Stellen erster Art ein wenig, die Zahl der sorbierenden Stellen zweiter Art relativ stark vermindert.

c) Periode von etwa $t_1 = 400$—500^0 (Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge):

Das Volumen der Kapillaren mit einem Durchmesser 1,5 bis $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm steigt in dieser Periode bis zu einem Maximum an; für die breiten Kapillaren mit 4,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm wird dieses Maximum schon bei $t_1 = 400^0$ erreicht, so daß hier in dieser Periode bereits eine Abnahme des Volumens stattfindet. Auch hier erleben die der Sorption zugänglichen breitesten Kapillaren ihre Wärmegeschichte etwas rascher als die schmaleren. In dieser Periode zeigen die Werte für K_1 und K_2 eine Abnahme, also die Qualität wird geringer und die Deutung als Desaktivierung erhält eine neuerliche Stütze. Aber auch die Werte für $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ nehmen ab, also auch die Anzahl der sorbierenden Stellen wird geringer.

d) Periode von etwa $t_1 = 500$—600^0 (Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion):

In dieser Periode zeigen alle der Sorption zugänglichen Kapillaren eine stark sich dem Nullwert nähernde Abnahme. Dementsprechend zeigt das bei $p = 60$ mm gemessene Sorptionsvermögen einen steilen Abfall (während das gerade Gegenteil für die bei $p = 2$ mm gemessene

Sorptionskurve zutrifft). Die Werte K_1 steigen sehr steil an, diese Qualitätssteigerung der sorbierenden Stellen der ersten Art ist somit ein wesentliches Charakteristikum des Aktivierungsprozesses (vgl. Periode *b*). Die K_2-Werte bleiben in dieser Periode sehr klein. Sehr auffallend ist es, daß mit dieser Periode *d* ein Sinken sowohl von $\varkappa_1$ als auch von $\varkappa_2$ einsetzt, daß also (in Übereinstimmung mit der Verringerung des zugänglichen Porenvolumens) eine Verminderung der Anzahl der sorbierenden Stellen einsetzt.

e) Periode von etwa $t_1 = 600—700^0$ (Periode der zweiten Oberflächendesaktivierung):

Alle Kapillaren zeigen in diesem Temperaturintervall einen Abfall bis nahezu gegen Null. Dementsprechend zeigt auch die Sorptionskapazität für $p = 60$ mm einen sehr steilen Abfall. Die K_1-Werte sinken stark und steil ab; die Abnahme der Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art ist es, die auch hier in erster Reihe den Gesamteffekt bestimmt. Demgegenüber zeigen die K_2-Werte einen kleinen Anstieg. Die Anzahl der sorbierenden Stellen nimmt für beide Arten weiter ab.

f) Periode oberhalb $t_1 = 700^0$ (Bildung von kristallisiertem $ZnFe_2O_4$):

Hier zeigen die Kapillarvolumina wieder eine deutliche Vergrößerung, um bei den breiteren Kapillaren ($D = 3{,}5$ bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) ein Maximum zu erreichen, während dieses Maximum bei den schmaleren Kapillaren frühestens bei 900^0 erreicht wird. Man wird diese Erscheinung so zu deuten haben, daß sich Kristallaggregate des $ZnFe_2O_4$ bilden, wobei die bei dieser Verbindungsbildung auftretende Volumskontraktion als Vergrößerung der Kapillarräume sich auswirkt; anschließend setzt eine Rekristallisation ein, welche, zu einem grobdispersen Aggregat führend, keine der hier betrachteten Kapillaren übrig läßt. Die Werte für K_1 erreichen bei 800^0 ihr höchstes Maximum, um dann rasch auf sehr kleine Werte abzusinken. Die Werte für K_2 halten sich auf ihren niedrigen Beträgen und zeigen eine sinkende Tendenz. Die Werte für $\varkappa_1$ zeigen einen kontinuierlichen Abfall, wahrscheinlich oberhalb 900^0 überhaupt auf Null zurückgehend: bei einem gesund kristallisierten grobdispersen Aggregat dürfte die Zahl der sorbierenden Stellen der ersten Art praktisch gleich Null sein. Hingegen nimmt $\varkappa_2$ oberhalb 800^0 etwas zu, die Zahl der sorbierenden Stellen der zweiten Art strebt also einem konstanten Endwert zu.

Das vorangehend benutzte, aus früheren Untersuchungen übernommene[1]) Einteilungsschema ist als ein erstes grobes Gerüst für Orientierungszwecke gut brauchbar. Wie aber schon aus den Abschn. 1 D., E. und aus dem vorliegenden Abschnitt hervorgeht, kommen die dieser Einteilung zugrunde liegenden Effekte durch die Superposition einer größeren Anzahl (untereinander funktionell bedingter) Einzelvorgänge zustande; die in dem vorliegenden Schema gezogenen Abgrenzungen brauchen keineswegs auch immer für jeden der Einzelvorgänge zweckmäßig zu sein.

3. Die katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall von Zinkoxyd/Eisenoxyd-Gemischen im Verhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3

Versuche von Franz Owesny †[2])

3 A. Die untersuchten Präparate

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 IV (50/50, $t_1 = x$, Owesny) verwendet. Da zur Herstellung dieser Reihe die identischen Ausgangspräparate wie von Ehrenberg benützt wurden und die Mischungen gleichzeitig in dem gleichen Ofen hergestellt wurden, so ist eine weitgehende Gleichheit mit der Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 III (50/50, $t_1 = x$, Ehrenberg; vgl. Abschn. 2 A.) sichergestellt.

3 B. Die Anordnung zur Messung der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall

Die hier verwendete Anordnung ist aus derjenigen hervorgegangen, welche wir früher (75. Mitteilung, S. 307) zur Messung der katalytischen Fähigkeiten gegenüber der Kohlendioxydbildung verwendet haben. Für die Zwecke der Messung des Stickoxydulzerfalles ist sie mehrfach verwendet und abgeändert worden (vgl. 80. Mitteilung, S. 85, 81. Mitteilung, S. 2470—2471, 87. Mitteilung, S. 130—131, 92. Mitteilung, S. 227)[3]). Schließlich ergab sich die nachfolgend beschriebene

---

[1]) Vgl. z. B. 101. Mitteilung: G. F. Hüttig, Z. angew. Chem. **49** (1936), 882.

[2]) Dr. techn. Ing. Franz Owesny verunglückte tödlich bei der Besteigung des Matterhornes am 7. August 1937.

[3]) 75. Mitteilung: G. F. Hüttig, D. Zinker u. H. Kittel, Z. Elektrochem. **40** (1934), 306; 80. Mitteilung: G. F. Hüttig, W. Novák-Schreiber u. H. Kittel, Z. physik. Chem. Abt. A **171** (1934), 83; 81. Mitteilung: G. F. Hüttig, J. Funke u. H. Kittel, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 2470; 87. Mitteilung: G. F. Hüttig, G. Sieber u. H. Kittel, Acta physicochim. URSS **2** (1935), 129; 92. Mitteilung: G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel u. S. Cassirer, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 225.

Anordnung, mit welcher die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen katalytischen Eigenschaften gegenüber dem Stickoxydulzerfall erhalten wurden.

In der Abb. 4 ist diese Anordnung schematisch gezeichnet. Das Stickoxydul wird der Stahlflasche G entnommen. Zu Beginn ist das etwa 5 Liter fassende Gefäß B einschließlich der dort einmündenden Röhren vollständig mit

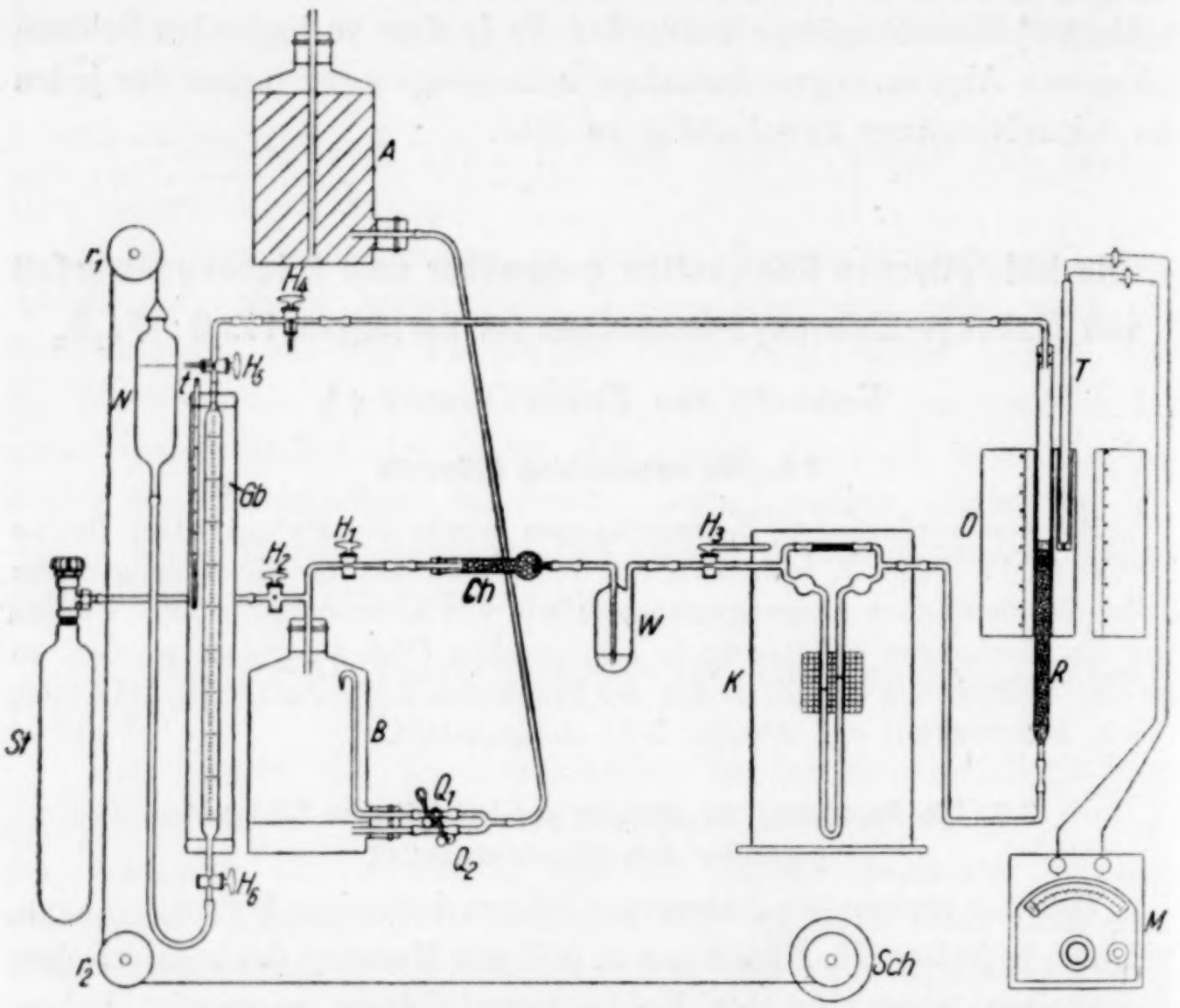

Abb. 4. Versuchsanordnung zur Messung der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall

einer gesättigten Kochsalzlösung angefüllt. Das Stickoxydul strömt auf dem Wege über die Hähne H_2 und H_1 durch die Apparatur, um die darin befindliche Luft herauszuspülen. Hierauf wird der Hahn H_1 geschlossen und der Quetschhahn Q_2 geöffnet. Das Stickoxydul tritt jetzt in das Gefäß B ein und drückt die gesättigte Kochsalzlösung in das hoch gestellte Gefäß A; während dieses Vorganges trägt das Gefäß A keinen Verschluß. Sobald der Niveaustand der Flüssigkeit etwa dem in der Abbildung gezeichneten entspricht, wird auf das Gefäß A der Stopfen mit dem Steigrohr aufgesetzt, der Quetschhahn Q_2 und der Hahn H_2 geschlossen, der Quetschhahn Q_2 und der Hahn H_1 geöffnet. Dank der in den Gefäßen A und B angebrachten Steigröhren fließt nun die gesättigte Kochsalzlösung völlig gleichmäßig aus dem Gefäß A in das Gefäß B und bewirkt einen gleichmäßigen Austritt des Stickoxyduls aus dem Gefäß B durch den Hahn H_1 in die Apparatur. Die Geschwindigkeit dieses Gasstromes kann

durch die Hahnstellung H_1 geregelt werden. Das aus dem Hahn H_1 ausgetretene Stickoxydul durchstreicht zunächst das mit Kalziumchlorid und Natronkalk angefüllte Röhrchen *Ch* und die Waschflasche *W*, in welcher sich eine konzentrierte Schwefelsäure von stets der gleichen Konzentration befindet, welche dem durchströmenden Gas einen sehr kleinen und konstanten Wasserdampfdruck verleiht. Von hier aus strömt das Gas durch den Hahn H_3, dessen langer Hebelarm eine Feineinstellung der Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht, und durch das Kapometer *K*, vor welchem für die genauen Ablesungen ein Vergrößerungsglas angebracht ist, in das aus schwer schmelzbarem Glase bestehende Katalysatorrohr *R*; die lichte Weite desselben beträgt 1,2 cm, die Länge 50 cm; der mittlere Teil ist etwa in einer Länge von 25 cm von dem elektrischen Ofen *O* umgeben. Die untere Hälfte des Rohres ist mit Glasperlen angefüllt, welche dazu beitragen, den Gasstrom auf die Ofentemperatur zu bringen, bevor er noch in den Katalysator eintritt. Über die Glasperlen ist eine Schicht von Glaswolle so zusammengepreßt, daß sich nach oben zu eine ebene Begrenzungsfläche ergibt. Auf dieser liegt das eingewogene Pulver, dessen katalytische Eigenschaften bestimmt werden sollen. Der mittlere Teil des Ofenrohres ist mit dem gut isolierten Bronzeblock *Bb* ausgekleidet, in dessen Mittelebene symmetrisch zum Katalysatorrohr die Lötstelle des Thermoelementes sitzt, welches zu dem Millivoltmeter *M* führt. Durch eine besondere Versuchsreihe wurde festgestellt, daß im Bereiche des Katalysators und seiner Umgebung die erforderliche Temperaturhomogenität vorhanden ist. Das dem Ofen entströmende Gas tritt durch die beiden Dreiweghähne H_4 und H_5 entweder ins Freie oder zwecks Messung in die graduierte Gasbürette *Gb*. Diese ist von einem mit Wasser angefüllten Glasmantel umgeben, die Temperatur des Wassers wird an dem Thermometer *t* abgelesen. Der untere Teil der Bürette ist über den Hahn H_6 durch einen Gummischlauch mit dem Niveaurohr *N* verbunden. In dreser Anordnung befindet sich eine gesättigte Kochsalzlösung, die längere Zeit mit Stickoxydul in Berührung stand, als Sperrflüssigkeit. Das Niveaurohr ist, an einem Bindfaden hängend, schwebend angebracht. Der Bindfaden führt über die Rollen r_1 und r_2 zu der Scheibe *Sch*, wo er befestigt ist. Während des Einströmens des Gases in die Bürette wird durch ein entsprechendes Drehen der Scheibe *Sch* die Kochsalzlösung in dem Niveaurohr *N* stets auf derjenigen Höhe gehalten, die es jeweils in der Bürette *Gb* hat; auf diese Weise ist der Gasdruck in der Versuchsanordnung stets konstant (= dem äußeren Luftdruck) und Schwankungen in der Geschwindigkeit des dem Katalysatorrohr zuströmenden Gases werden vermieden. Aus dem gleichen Grunde wird die Zimmertemperatur während der Dauer einer Versuchsreihe auf einer konstanten Temperatur gehalten, und zwar $21{,}5 \pm 0{,}5°$ C.

Zu Beginn eines jeden Versuches wurde die gebrauchsfertige, mit dem Katalysator beschickte Anordnung geeicht. Bei einer bestimmten konstanten Kapometerstellung läßt man das Stickoxydul durch die Anordnung mit dem noch nicht angeheizten Ofen hindurchstreichen; (bei unserem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kapometer wurde stets eine Niveaudifferenz von 2,875 cm gewählt); nachdem der Gasstrom eine Zeitdauer durch den Hahn H_5 ins Freie geströmt war, ließ man ihn durch Veränderung der Hahnstellung in die Bürette während genau 10 Minuten (Stoppuhr) eintreten, um dann wieder dem Hahn die ursprüngliche Stellung zu geben. Das nach dem Temperaturausgleich in

der Gasbürette *Gb* gemessene Volumen v (cm³) gibt an, wieviel cm³ Gas während 10 Minuten dem Katalysatorrohr zuströmen; da dieses Gas bei einer bekannten Temperatur (Zimmertemperatur) und einem bekannten Druck (= Druck der äußeren Atmosphäre) gemessen wurde, ist seine Umrechnung auf Normalbedingungen möglich.

Hierauf wird der Ofen auf eine konstante Temperatur gebracht (z. B. 480°). Sobald der Katalysator auch die konstante Ofentemperatur angenommen hat (worüber frühere Sonderversuche mit mehreren Thermoelementen die Unterlagen geben), wird wieder durch die entsprechende Verstellung des Hahnes H_3 der abziehende Gasstrom während genau 10 Minuten in die Gasbürette *Gb* geleitet und dann so wie früher das Volumen v' (cm³) bestimmt. Dieser Vorgang wird nun der Reihe nach bei verschiedenen konstanten Ofentemperaturen vorgenommen; meist wurde so verfahren, daß eine Reihe ansteigender Temperaturen, welche sich untereinander um nicht mehr als 15 bis 25° unterschieden, gewählt wurde und daß dann von der Höchsttemperatur in ähnlichen Stufen abwärts geschritten wurde.

Entsprechend dem Zerfallsvorgang $2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$ berechnet sich der prozentuale Anteil desjenigen Gasvolumens (oder derjenigen Mole) Stickoxydul, welcher bei dem Durchgang durch den Katalysator zersetzt wurde, mit

$$\alpha = 200 \cdot \frac{(v' - v)}{v}\,.$$

3 C. Die Ergebnisse der Messungen der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydul an den Präparaten mit einem konstanten Mischungsverhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3

Für alle nachfolgend mitgeteilten Ergebnisse betrug die Einwaage des Katalysators 1,000 g, also entsprechend einem Gemisch von 0,004149 Molen ZnO + 0,004149 Molen Fe_2O_3 oder 0,004149 Molen $ZnFe_2O_4$. Die Form des Katalysators war ein Zylinder, dessen Basis entsprechend der lichten Weite des Katalysatorrohres einen Durchmesser von 1,2 cm (lichter Querschnitt = 1,13 cm²) hatte. Die Höhe des Zylinders berechnet sich aus den früher mitgeteilten Schüttgewichten ϱ (96. Mitteilung, S. 115, Tabelle 1, Kolonne 10, 6-Stundenreihe), welche für verschiedene Präparate verschieden groß sind. Da die ϱ-Werte innerhalb des Intervalles 2,738 und 2,870 liegen, variierte die Höhe unserer Katalysatoreinwaage in den Grenzen 0,323 cm und 0,308 cm. Die innerhalb einer Versuchsreihe streng konstant gehaltene Anzahl cm³ Stickoxydul, welche im Verlauf von 1 Stunde in den Katalysator einströmte, lag bei den verschiedenen Versuchsreihen in den Grenzen 265,4 bis 274,8 cm³ (bezogen auf 21,5° und Barometerstand); dies entspricht bei dem äußeren Luftdruck von 750 mm einer zuströmenden Menge von $3{,}064 \cdot 10^{-6}$ Molen N_2O/1 Sekunde. Ein Vergleich der Schüttgewichte mit den pyknometrisch bestimmten Dichten zeigt, daß von dem Raum = 0,356 cm³, den das Pulver bei einer Höhe von 0,315 cm einnimmt, nur 0,185 cm³ mit Masse ausgefüllt sind und die restlichen 0,171 cm³ auf die Zwischenräume entfallen, durch welche das Gas das Pulver durchströmt. Das bedeutet, daß im stationären Zustand bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 270 cm³/1 Stunde ein in der Basis in das Pulver eintretendes Molekül N_2O im Mittel 2,28 Sekunden (= Verweilszeit) braucht, bevor es das Pulver an der oberen Begrenzungsfläche wieder verläßt.

Tabelle 5

Der Zersetzungsgrad α^2, den ein bei der Temperatur t_1 hergestelltes Präparat ($1\,ZnO:1\,Fe_2O_3$) bei der Temperatur t_2 im Stickoxydul bewirkt

τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α
t_1 = 20° C			**t_1 = 300° C (I. Versuchsreihe)**			**t_1 = 400° C**			**t_1 = 500° C (II. Versuchsreihe)**			**t_1 = 600° C (II. Versuchsreihe)**			**t_1 = 800° C**		
1h 00′	408	1,0	0	500	1,9	0	512	0,8	0	464	0,9	0	488	2,3	2h 15	579	0,5
1 35	421	1,8	1h 00′	530	4,0	0h 40′	532	1,4	0h 35′	484	1,6	1h 15′	511	4,3	2 49	594	0,8
2 04	442	2,3	1 50	548	4,5	1 10	550	2,4	1 45	529	2,7	2 25	531	4,7	3 52	625	1,6
2 30	465	2,7	2 30	581	4,5	2 20	573	3,6	2 15	552	5,0	2 45	538	4,5	4 30	640	2,3
2 55	484	3,9	3 40	600	3,8	2 55	582	3,5	3 18	561	3,9	3 35	568	5,2	5 00	652	3,7
3 31	500	4,1	4 55	624	7,0	3 45	600	3,7	3 50	579	4,8	4 05	581	5,8	5 40	638	2,4
4 03	515	5,1	5 50	595	0,7	4 50	621	4,9	4 18	595	5,7	4 35	603	7,2	6 13	624	1,9
5 03	541	6,1	6 20	580	0,5	5 30	600	3,2	4 55	616	8,2	5 00	611	7,9	7 14	588	1,0
5 35	561	7,4	6 45	560	0,25	6 15	578	1,6	5 28	632	8,5	6 36	592	3,6			
6 06	580	9,1	7 20	540	0,1	7 00	558	1,0	6 25	596	0,6	7 02	555	0,8	**t_1 = 900° C**		
6 38	600	9,7							7 00	565	0,0				2h 28	603	0,7
7 12	614	10,3	**t_1 = 300° C (II. Versuchsreihe)**			**t_1 = 500° C (I. Versuchsreihe)**						**t_1 = 700° C**			3 05	610	0,8
8 25	643	11,9							**t_1 = 600° C (I. Versuchsreihe)**						3 30	620	1,1
9 02	615	5,6	0	493	1,5	0	512	5,3				0	475	0,9	4 05	630	1,4
9 34	591	3,2	0h 50′	512	2,5	0h 40′	526	5,3	0	482	2,5	0h 40′	504	1,0	4 38	650	2,6
10 10	571	2,3	2 00	553	5,7	1 25	538	4,3	0h 35′	499	2,5	2 25	551	1,6	5 05	650	2,6
10 50	542	1,0	2 55	578	5,7	2 15	572	4,3	1 20	512	4,5	2 55	573	2,1	5 32	632	1,5
11 36	521	0,8	3 40	588	5,2	3 05	585	4,1	1 50	530	4,2	3 45	591	2,7	6 00	624	0,9
12 21	565	1,9	4 30	599	4,4	4 10	601	6,2	2 35	562	4,7	4 15	612	3,9	6 31	610	0,7
12 48	582	2,7	5 52	620	6,5	5 05	620	7,3	3 05	590	6,9	4 50	642	5,4			
13 15	608	4,4	7 05	600	0,8	6 10	601	2,4	3 40	600	7,2	5 30	600	0,65			
13 40	623	6,1	8 10	580	0,05	7 50	589	1,4	4 20	620	9,3	6 05	563	0,6			
14 04	641	8,1				8 45	560	0,6	4 50	623	9,4	6 45	521	0,4			
14 32	651	10,0							5 30	602	5,7	7 45	477	0,0			
									5 45	600	5,3						
									6 20	560	1,6						
									6 53	526	0,8						

In der Tabelle 5 sind für die bei den verschiedenen Temperaturen t_1 hergestellten Präparate die prozentualen Anteile ($= \alpha$) des Zerfalls angegeben, welche das Präparat in der eben beschriebenen Anordnung bei den Temperaturen t_2 an Stickoxydul bewirkte. Da für die Beurteilung der Alterungsvorgänge im Katalysator auch der zeitliche Ablauf von Interesse ist, ist für jede Versuchsreihe auch die Zeit ($= \tau_2$ Stunden) angegeben, welche seit dem Beginn der Versuchsreihe verstrichen ist: der Nullpunkt dieser Zeitzählung ist nicht streng definiert.

3 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

Wenn in einer Anordnung mit konstantem Druck das reine Stickoxydul mit der Konzentration ($= c$) in den Katalysator eintritt und bei dessen Durchströmung einen Zerfall im Betrage $= \alpha$ (= „Zerfallsgrad") erleidet, so ist die Konzentration des Stickoxyduls in dem aus dem Katalysator ausströmenden Gas

$$= c' = \frac{\left(1 - \frac{\alpha}{100}\right)}{\left(1 + 0{,}5 \cdot \frac{\alpha}{100}\right)} \cdot c \,.$$

In dem Faktor, mit welchem c zu multiplizieren ist, trägt der Zähler dem Umstande Rechnung, daß eine Konzentrationsabnahme der Stickoxydulmoleküle infolge des Zerfalles eines Teiles derselben eintritt, der Nenner berücksichtigt die Konzentrationsabnahme der Stickoxydulmoleküle infolge ihrer Verteilung auf ein größeres Volumen, welches durch die den Zerfall begleitende Volumsvergrößerung bedingt ist.

Die Geschwindigkeit des Stickoxydulzerfalles $\left(= -\frac{dn}{d\tau}\right)$ wird sich durch einen allgemeinen Ausdruck

$$-\frac{dn}{d\tau} = k \cdot f[\mathrm{N_2O}]$$

ausdrücken lassen. Hierin bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante und $f[\mathrm{N_2O}]$ eine Funktion der Konzentration des Stickoxyduls; trotzdem über den Ordnungsgrad, nach welchem Stickoxydul zerfällt, Untersuchungen vorliegen, so können diese Ergebnisse hier doch nicht die Grundlage für die Auswertung bilden; vor allem ist die Unsicherheit dadurch gegeben, daß für verschiedene Oxyde verschiedene Reaktionsordnungen festgestellt werden[1]).

Aus der obigen Beziehung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante $= k = \frac{-\frac{dn}{d\tau}}{f[\mathrm{N_2O}]}$. Setzt man $-\frac{dn}{d\tau} = k' \cdot \alpha$ und $f[\mathrm{N_2O}] = \text{konstant} = k''$, so ergibt sich $k = \frac{k'}{k''}\alpha = K \cdot \alpha$, d. h. die Geschwindigkeitskonstante wäre dann proportional den von uns ermittelten α-Werten. Eine solche Proportionalität ist an folgende Voraussetzungen geknüpft: 1. Daß die in der Tabelle 5 ge-

[1]) Vgl. z. B. G. M. Schwab u. R. Staeger, Z. phys. Chem. Abt. B 25 (1934), 418 und die dort zitierte Literatur.

messenen Werte Zerfallsvorgänge betreffen, welche immer nach der gleichen Reaktionsordnung verlaufen, d. h. daß die (an sich unbekannte) Funktion f immer die gleiche ist; diese Annahme erscheint uns unbedenklich. 2. Daß die Konzentration = $[N_2O]$ bei allen in der Tabelle 5 mitgeteilten Ergebnissen stets den gleichen Wert hatte. Dies kann bei uns nur näherungsweise erfüllt gewesen sein, denn tatsächlich entspricht das $[N_2O]$ einem Mittelwert aus dem bei allen Versuchen gleichen c-Wert und dem von dem (bei den einzelnen Versuchen verschiedenen) Zerfallsgrad abhängigen c'-Wert. 3. Daß für alle Versuche in dem Ausdruck $-\frac{dn}{d\tau}$ das $d\tau$ den gleichen konstanten Wert hatte, d. h. daß die Verweilsdauer der N_2O-Moleküle in dem Katalysator stets die gleiche war; auch diese Annahme kann bei uns nur annäherungsweise erfüllt sein, da die Verweilsdauer von dem Zerfallsgrad abhängig ist, indem sie mit steigendem Zersetzungsgrad sinkt. In der von uns diskutierten Relation $k = K \cdot \alpha$ kompensiert glücklicherweise diese Variabilität gerade die Variabilität des $[N_2O]$, soweit diese auf der reaktionsbedingten Volumsvergrößerung beruht.

Als einzige Abweichung von den Voraussetzungen, an welche die Gültigkeit der Beziehung $k = K \cdot \alpha$ geknüpft ist, bleibt demnach lediglich die bestehen, daß die Konzentration $[N_2O]$ keine Konstante darstellt, sondern bei unseren Versuchen ein Mittelwert zwischen der konstanten Konzentration c und der nichtkonstanten Konzentration $c\,(1 - \alpha/100)$ war. Da aber die Variabilität etwa zwischen den Versuchen mit $\alpha = 0$ und denjenigen mit $\alpha = 10$ nur Unterschiede von $\pm 5\%$ des Absolutwertes ergibt, und da sich so gut wie alle unsere Meßergebnisse in diesem Intervall bewegen, so erscheint es uns unbedenklich, unsere α-Werte der Geschwindigkeitskonstanten proportional zu setzen.

In diesem Sinne sind in der Abb. 5 (1. Reihe) die im Abschn. 3 C. mitgeteilten Ergebnisse in dem ARRHENIUS'schen Diagramm dargestellt. Es sind somit auf der Abszissenachse die Werte $(1/T_2) \cdot 10^4$ eingetragen, wobei T_2 die Temperatur (in absoluter Zählung) bedeutet bei welcher die katalytische Beobachtung gemacht wurde. Auf der Ordinatenachse ist der zugehörige Wert von $\ln \alpha$, also der natürliche Logarithmus des bei der Temperatur T_2 beobachteten Zersetzungsgrades α (vgl. Tabelle 5) aufgetragen. Die einzelnen Felder dieser und auch der anderen Reihen beziehen sich immer auf ein Präparat von derjenigen Vorbehandlungstemperatur $= t_1$, wie sie an dem Kopfe und an dem Fuße jeder Kolonne angegeben ist. In jedem Felde dieser und auch der anderen Reihen sind die Ergebnisse voll ausgezogen; überdies sind die Ergebnisse, welche an dem Präparat mit der nächst niederen Darstellungstemperatur beobachtet wurden, gestrichelt eingezeichnet. Es ist somit möglich, die Veränderungen der katalytischen (und in den übrigen Feldern auch der anderen) Eigenschaften, wie sie im Verlaufe einer Steigerung der Darstellungs-

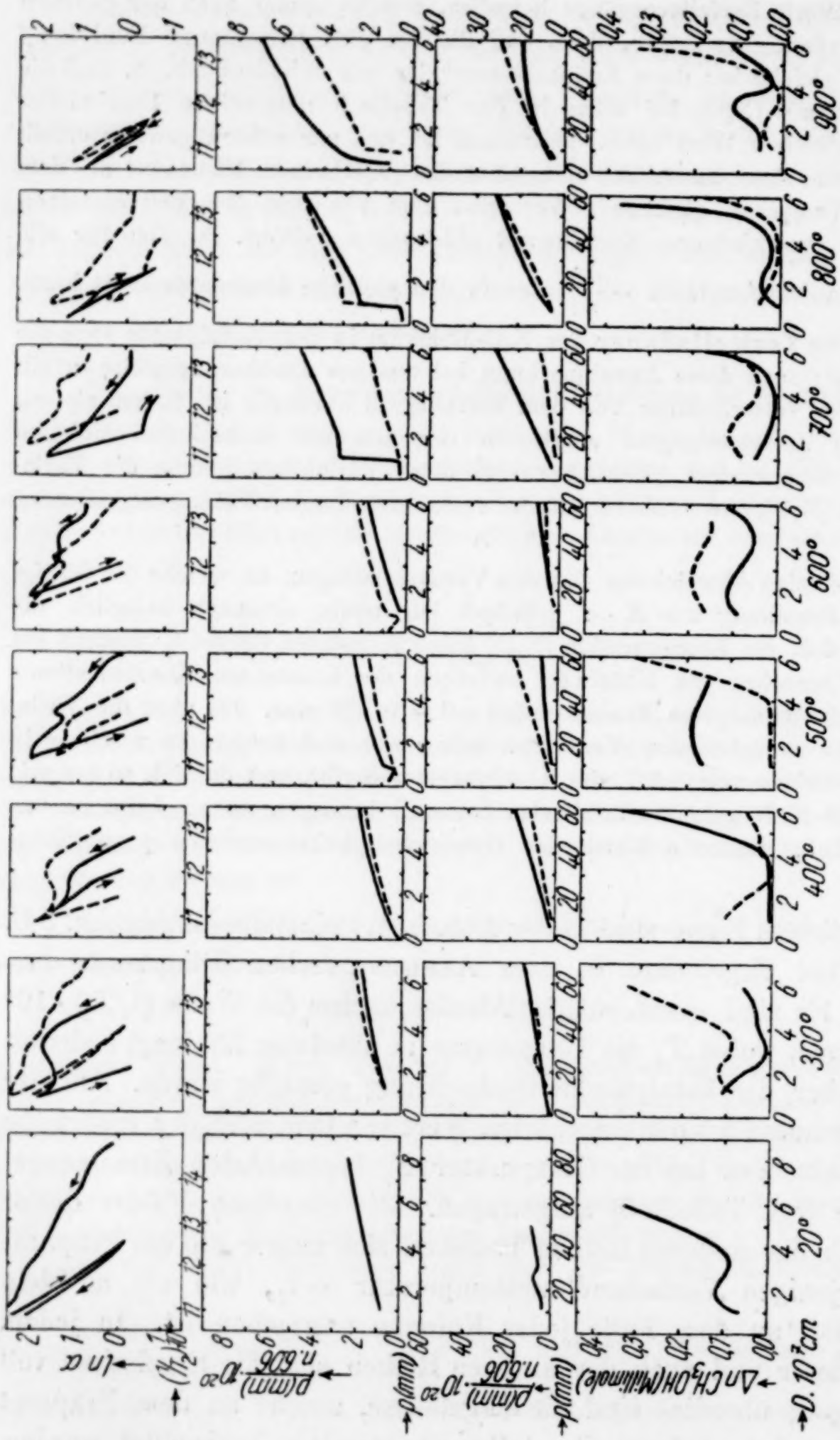

Abb. 5. Die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem N_2O-Zerfall bei verschiedenen Temperaturen von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems $1ZnO + 1Fe_2O_3$ dargestellt in dem ARRHENIUS'schen Diagramm und einige den Sorptionsmessungen entnommene Vergleichsgrößen

temperatur beobachtet werden, durch unmittelbaren Vergleich innerhalb jedes einzelnen Feldes schrittweise zu verfolgen. Bleibt die Reaktionsordnung und die Beschaffenheit des Katalysators während

der katalytischen Versuche unverändert, so kann man erwarten, daß die Ergebnisse in dem ARRHENIUS'schen Diagramm sich als Gerade abbilden. Da sich die katalytischen Versuche bis zu Temperaturen oberhalb 600° ausdehnen, so kann diese Voraussetzung unmöglich für die etwa bis zu $t_1 = 700°$ dargestellten Präparate gelten. Dieselben müssen während der Katalyse altern, die Darstellung im ARRHENIUS'schen Diagramm muß dementsprechend Richtungsänderungen der Kurve aufweisen, aus denen wiederum Rückschlüsse auf den Verlauf der Alterungsvorgänge gezogen werden können. Diese Komplikationen sind lediglich bei den Präparaten nicht zu erwarten, deren Darstellungstemperatur wesentlich höher war als die Höchsttemperatur, der sie im katalytischen Ofen ausgesetzt waren, oder bei denjenigen Messungen, welche bei sinkender Temperatur nach Überschreitung einer Höchsttemperatur im katalytischen Ofen beobachtet wurden. In der Tat sehen wir, daß die bei 800° und 900° hergestellten Präparate in dem ARRHENIUS'schen Diagramm durch Gerade gekennzeichnet sind, und daß die Ergebnisse bei steigender und fallender Temperatur nahezu identisch sind; ebenso sehen wir, daß die nach Überschreitung einer Höchsttemperatur des Katalysenofens gemessenen Werte auf einer Geraden liegen, die auch nahezu unverändert wieder eingehalten wird, wenn neue Messungen bei wieder steigender Temperatur folgen.

In der 2., 3. und 4. Reihe der Abb. 5 sind zum Vergleich einige Kurven gezeichnet, welche sich aus den im Abschn. 2 mitgeteilten Sorptionsmessungen ergeben. In der 2. und 3. Reihe sind diese Ergebnisse in dem LANGMUIR'schen Diagramm dargestellt. Es ist somit auf der Abszissenachse der Druck $= p$(mm) und auf der Ordinatenachse der Ausdruck $p\text{(mm)} \cdot 10^{20}/(n \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23})$ eingetragen, wobei n die Anzahl Millimole CH_3OH bedeutet, welche von 1 Mol Oxydgemisch (0,5 Mol ZnO + 0,5 Mol Fe_2O_3) bei dem Druck p(mm) und der Temperatur 20,0° im Gleichgewichtszustand sorbiert werden. In der 2. Reihe sind die Maßstäbe so gewählt, daß sie den Verlauf der Kurven in dem Bereich $p = 0$ bis 6 mm gut erkennen lassen. In der 3. Reihe ist für beide Koordinaten der 10. Teil des vorigen Maßstabes genommen; hier ist eine Beurteilung des Verlaufes in dem Gebiet $p = 6$ bis 60 mm gut möglich. In dem letzteren Gebiet verläuft die Mehrzahl der Kurven geradlinig, so wie dies bei den einfachen von LANGMUIR gemachten Voraussetzungen auch der Fall sein müßte. In der untersten, also 4. Reihe der Abb. 5 sind nach dem Prinzip von P. KUBELKA die die

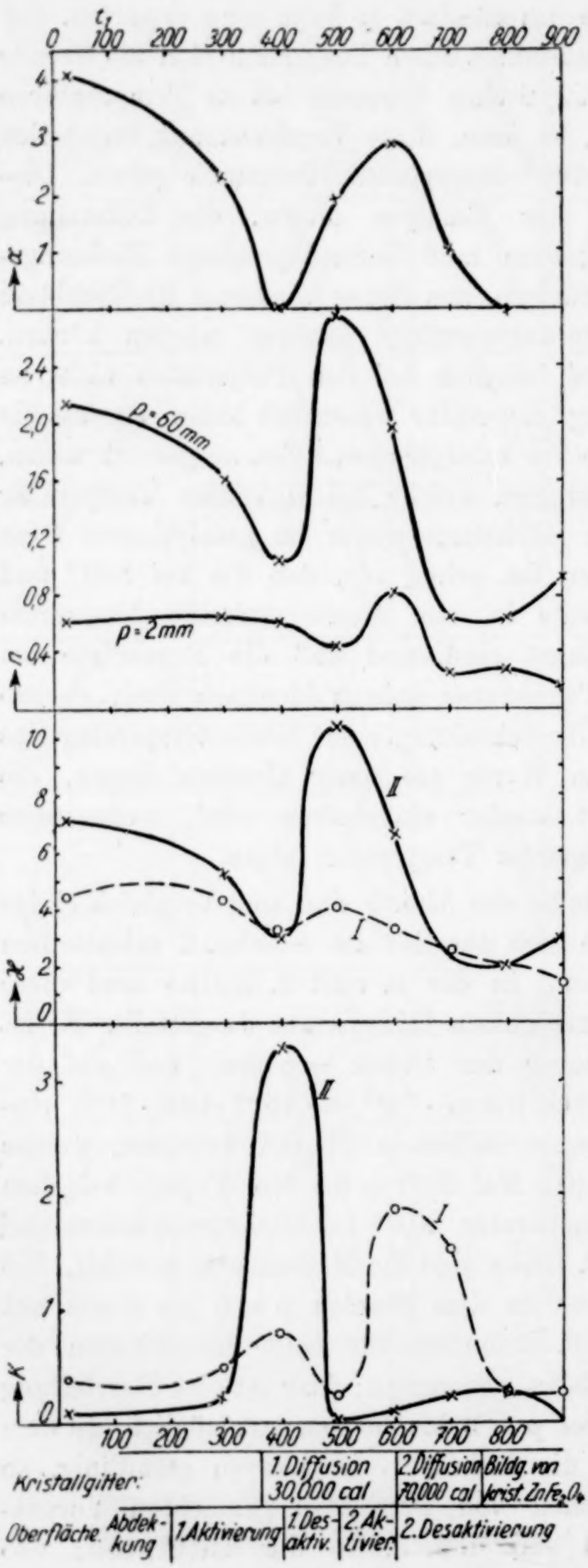

Abb. 6

Kapillardurchmesser betreffenden Strukturkurven gezeichnet[1]). Auf der Abszissenachse sind die Werte $D \cdot 10^7$ cm eingetragen, wobei D den Durchmesser der Kapillaren bedeutet. Auf der Ordinatenachse sind die Werte Δn aufgetragen, wobei Δn die Anzahl Millimole CH_3OH bedeutet, welche in den Kapillaren vom Durchmesser $D \pm 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm Platz haben. Die experimentelle Grundlage bei der Aufstellung dieser Kurven geben die bei den höchsten Gleichgewichtsdrucken (etwa 50—90 mm) von SEDLATSCHEK beobachteten Sorptionswerte.

In der Abb. 6 sind überall auf der Abszissenachse die Vorbehandlungstemperaturen übereinstimmend gezeichnet. Im obersten Feld sind

[1]) Vgl. die Anwendung des gleichen Prinzips bei G. F. HÜTTIG u. K. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 228.

Abb. 6. Die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem N_2O-Zerfall bei 500° von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten (1 ZnO + 1 Fe_2O_3) und einige den Sorptionsmessungen entnommene Vergleichsgrößen

auf der Ordinatenachse die durch die Katalyse des N_2O bei der Temperatur von 500° von Owesny beobachteten Zerfallsgrade α eingetragen. Die drei darunter liegenden Felder (Abb. 6) sind abermals Rechenwerte, welche aus den Sedlatschek'schen Beobachtung für die Zwecke eines Vergleiches abgeleitet wurden. Im 2. Feld sind auf der Ordinatenachse die Werte n eingetragen, wenn der Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes in der Gasphase $= p = 60$ mm (obere Kurve) und wenn er $= p = 2$ mm betrug. Im 3. Feld sind auf der Ordinatenachse die Werte für $\varkappa$, im 4. Feld diejenigen für K eingezeichnet. Bei der Langmuir'schen Wahl des Koordinatensystems (vgl. in der Abb. 5 die 2. und 3. Reihe) bilden sich innerhalb größerer Intervalle die beobachteten Wertpaare als Gerade ab. Es ist dann formal ohne weiteres möglich, den Verlauf einer solchen Geraden durch eine Gleichung

$$1000\, p\,(\mathrm{mm})/n = \frac{1}{\varkappa} \cdot p\,(\mathrm{mm}) + \frac{1}{\varkappa K}$$

wiederzugeben. Die für jedes Präparat auf diesem Wege festgestellten Werte für $\varkappa$ bzw. K sind in den beiden untersten Feldern der Abb. 6 gezeichnet. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Lage einer Verbindungsgeraden zwischen $p = 20$ und $p = 30$ mm. Eine so definierte Gerade stimmt fast immer auch innerhalb und außerhalb dieses Intervalles mit den tatsächlich beobachteten Werten überein. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die Lage einer Verbindungsgeraden zwischen $p = 1$ und $p = 4$ mm; die innerhalb dieses Intervalls tatsächlich beobachtete Kurve weicht in manchen Fällen merklich von einer Geraden ab, so daß man hier die Ausdeutung im Sinne Langmuir's höchstens qualitativ formulieren darf. In der für Abb. 6 gewählten Darstellungsweise erscheint $\varkappa$ mit denselben Zahlenwerten, gleichgültig ob man p in Millimeter oder in Bar ausdrückt. Will man jedoch die in dieser Abbildung ersichtlichen K-Werte in absolutem Maßsystem haben, so müssen diese Werte durch 1333 dividiert werden.[1])

Am Fuße der Abb. 6 sind entsprechend den Ergebnissen der 96. Mitteilung (S. 121) die im Kristallgitter und auf den Kristalloberflächen sich abspielenden Vorgänge dargestellt, wie sie sich bei einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur eines stöchiometrischen ZnO/Fe_2O_3-Gemisches ereignen; die gleichen Präparate, an denen diese Ergebnisse gewonnen wurden, sind hier in bezug auf ihre katalytischen Fähigkeiten untersucht.

[1]) Vgl. Abschnitt 2 D.

3 E. Die Auswertung der Ergebnisse bezüglich der katalytischen Fähigkeiten gegenüber Methanoldampf

Wir wollen zunächst die Abb. 5 betrachten und versuchen, eine Deutung der dort dargestellten Ergebnisse unter Zuhilfenahme früherer Erfahrungen zu geben.

Bei allen Präparaten bis einschließlich $t_1 = 600^0$ wird gefunden, daß es bei ansteigender Temperatur des Katalysenofens Gebiete gibt, in welchen eine ansteigende Temperatur nur einen verhältnismäßig sehr geringen Anstieg der katalytischen Fähigkeiten bewirkt, ja häufig sogar eine Herabsetzung der katalytischen Wirksamkeit zur Folge hat. (Vgl. die Maxima in den die Temperaturen $t_1 = 300$, 400, 500 und 600^0 betreffenden Feldern.) Es ist also unzweifelhaft, daß es während des Temperaturanstieges Perioden mit so weitgehender Desaktivierung gibt, daß die Herabsetzung der katalytischen Wirksamkeit infolge dieser Desaktivierung größer ist als die Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit infolge der Temperatursteigerung.

Die Maxima der katalytischen Fähigkeiten, welche bei dem erstmaligen Temperaturanstieg innerhalb des katalytischen Ofens beobachtet wurden, müssen solche Zustände bezeichnen, bei denen eine durchgreifende Desaktivierung beginnt. Das Schema von Hüttig, Ehrenberg und Kittel (l. c.) kennt zwei Desaktivierungsperioden für die in den Oberflächen liegenden Moleküle: Die erste Desaktvierungsperiode wird für die dort betrachteten übrigen Verhältnisse innerhalb des Temperaturintervalls 400—500° gelegt, wobei wichtig ist, daß daraufhin wieder eine neue starke Aktivierungsperiode einsetzt. Die zweite Desaktivierungsperiode setzt dann erst wieder bei 600° ein und ihr folgt bis zu den höchsten Temperaturen, die bei der Herstellung der Präparate und bei den katalytischen Arbeiten angewendet werden, keine neuerliche Aktivierung. Die in diesem Absatz definierten Maxima werden bei den Präparaten gekennzeichnet durch

$$t_1 = 20,\ 300,\ 400,\ 500,\ 600^0$$

unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen beobachtet bei den folgenden Temperaturen ($= t_2$) im katalytischen Ofen.

$$t_2 = 580?,\ 570,\ 580,\ 560,\ 540^0.$$

Wenn diese Temperaturen auch etwas höher liegen, als sie für die Präparate von Hüttig, Ehrenberg und Kittel für die Desaktivierungsperiode angegeben werden, so mag dies (vgl. weiter unten) daran liegen, daß die Erhitzungszeiten während der Katalyse

etwas kürzer waren und daß auch durch den Umstand, daß während des Erhitzens der Katalysator gearbeitet hat, eine Verzögerung der Alterungsvorgänge bewirkt wurde.[1]) In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß die höher vorerhitzten Präparate in der Tat auch früher, also bei niederen Temperaturen des Katalysenofens, das Maximum erreichen.

Aus diesen Gründen, sowie auch aus der — allerdings vorsichtig zu bewertenden — Tatsache, daß alle Kurven nach dem Durchgang durch das Maximum und dem darauffolgenden Minimum wieder einen starken, auf eine neuerliche Aktivierungsperiode deutenden Anstieg zeigen, kann man folgern, daß die oben definierten Maxima in eine Periode fallen, welche mit der ersten Desaktivierungsperiode in Parallele zu setzen ist.

Dementsprechend müßten die auf das Maximum bei weiterem Anstieg der Temperatur folgenden Minima in eine Periode verlegt werden, welche mit der zweiten Aktivierung der Oberfläche (gemäß dem Schema von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL) in Parallele zu setzen wäre. Die so gekennzeichneten Minima wurden bei den Präparaten gekennzeichnet durch

$$t_1 = 20, 300, 400, 500, 600, 700,$$

beobachtet bei den folgenden Temperaturen ($= t_2$) im katalytischen Ofen

$$t_2 = 590, 600, 590, 570, 550, 500^0.$$

In Übereinstimmung damit wird von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL die zweite Aktivierung der Oberfläche in das Temperaturintervall von 500—600° verlegt.

Bei dem gar nicht vorerhitztem Präparat ($t_1 = 20^0$) müssen während des Anheizens im katalytischen Ofen vor dem Erreichen der ersten Desaktivierungsperiode noch alle vorangehenden Zustände durchschritten werden, was den komplizierten Verlauf der im ersten Temperaturanstieg erhaltenen Kurven erklären mag.

Aus den bisherigen Ausführungen folgt, daß man wenigstens in qualitativer Beziehung auf eine Parallelität zwischen den hier beobachteten katalytischen Erscheinungen und den von HÜTTIG, EHRENBERG und KITTEL aus ganz anderen experimentellen Grundlagen gefolgerten Beschreibung der Oberflächenveränderungen schließen darf.

---

[1]) Vgl. bei G. F. HÜTTIG, S. CASSIRER und E. STROTZER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936) 222, den Satz: „Je größer innerhalb ein und desselben Systems die katalytische Wirksamkeit des festen Mischkatalysators auf das fluide Substrat ist, desto mehr wird der Reaktionsablauf innerhalb des Mischkataylsators verzögert".

Würde die Substanz während ihrer Prüfung im Katalysenofen keine Veränderungen mitmachen, und würden auch alle übrigen Komplikationen ausscheiden, so müßten sich die Ergebnisse der katalytischen Versuche in dem ARRHENIUS'schen Diagramm dargestellt als eine Gerade abbilden; die Ergebnisse würden sich dann durch eine Gleichung $\ln \alpha = \frac{q}{RT} + B$ darstellen lassen, wobei q die „Aktivierungswärme" genannt wird, welcher Wert um so kleiner ist, je besser die Qualität der katalytisch wirksamen Stellen ist. Infolge der Alterungserscheinungen, welche der Katalysator während der Versuche tatsächlich erleidet, kann ein solcher gerader Verlauf nicht erwartet werden; wir haben im Gegenteil vorhin aus den Abweichungen von einem geradlinigen Verlauf auf die Art der von der Katalysatoroberfläche durchschrittenen Zwischenzustände Rückschlüsse gezogen. Nimmt man jedoch an, daß die erste, also noch bei tiefen Temperaturen stattfindende katalytische Wirksamkeit von einer im Katalysatorofen praktisch noch kaum veränderten Oberfläche herrührt, und nimmt man dementsprechend als Grundlage für die Berechnung diejenigen Punkte der Kurve an, welche durch $\ln \alpha = 0{,}0$ und $\ln \alpha = 0{,}5$ bezeichnet werden, so berechnen sich für die einzelnen Präparate die Aktivierungswärmen, wie sie in der vorstehenden Abb. 7 dargestellt sind. In der Abb. 7 ist auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung des Präparates ($= t_1$), auf der Ordinatenachse (von oben nach unten) die nach der vorhin beschriebenen Weise errechnete Aktivierungswärme (in großen Kal), welche die Reaktion des Stickoxydulzerfalles in Gegenwart des betreffenden Präparates hat, aufgetragen. Es ist also die Formel $q = 1{,}985 \frac{\ln \alpha_1 - \ln \alpha_2}{(1/T_2) - (1/T_1)}$ angewendet worden. Die Kurve für $t_1 = 600^0$ setzt überhaupt fast horizontal ein, woraus sich eine äußerst niedrige Aktivierungswärme berechnen würde. Man sieht, daß die so erhaltene Kurve symbat geht der Kurve I (im untersten Feld der Abb. 6) oder der Kurve $p = 2$ mm (im zweiten Feld der Abb. 6), daß sie jedoch von allen

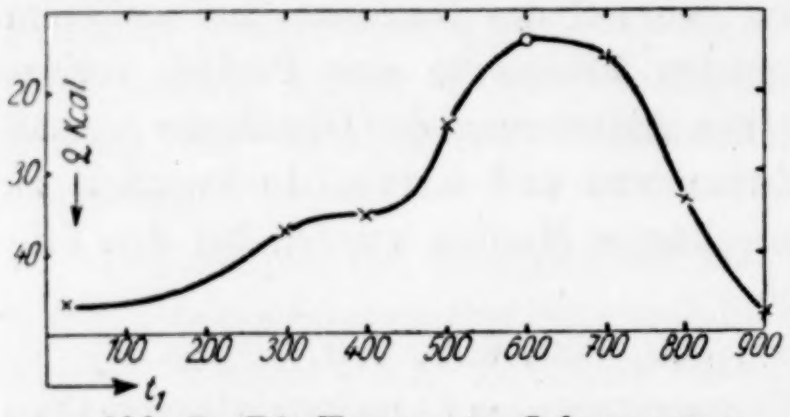

Abb. 7. Die Temperatur-Inkremente (Aktivierungswärmen) des N_2O-Zerfalles, der durch verschieden hoch vorerhitzte Präparate (1 ZnO + 1 Fe_2O_3) katalysiert wird

übrigen Kurven der gleichen Abbildung grundsätzlich abweicht. Insbesondere sei betont, daß auch keine unmittelbare Beziehung zu den Strukturkurven und ihren Veränderungen mit t_1 (vgl. Abb. 5, unterste Reihe) besteht. Die Übereinstimmung der Kurve der Abb. 7 mit der Kurve I (unterstes Feld der Abb. 6) und der Kurve $p = 2$ mm (im zweiten Feld der Abb. 6) ist namentlich auch dadurch gekennzeichnet, daß bei allen diesen drei Kurven das höchste Maximum bei relativ sehr hohen Temperaturen (600°!) erreicht wird und daß ihnen ein ganz niedriges Maximum bei tieferen Temperaturen (300 bis 400°) vorgelagert ist. Da die beiden aus der Abb. 6 ihnen zum Vergleich herangezogenen Kurven die Güte der am stärksten sorbierenden Stellen veranschaulichen, so wird man vermuten dürfen, daß es auch die gleichen Stellen sind, welche die Ursache der katalytischen Wirksamkeit sind. Man kann hierin auch einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der H. S. Taylor-schen Lehre von der für den Gesamtvorgang maßgebenden katalytischen Wirkung einer beschränkten Anzahl „aktiver Zentren" erblicken.

Praktisch keine weitere Alterung während der Versuche im Katalysatorofen erleiden diejenigen Präparate, deren Vorbehandlungstemperatur wesentlich über die Höchsttemperatur des Ofens hinaus ging. Es sind dies die bei $t_1 = 800°$ und $t_1 = 900°$ dargestellten Präparate. Die Richtigkeit dieser Behauptung sieht man vor allem auch daran, daß nach dem Erhitzen im katalytischen Ofen auf die Höchsttemperatnr bei der nachher sinkenden Temperatur praktisch wieder die gleichen katalytischen Wirksamkeiten wie bei steigender Temperatur gemessen wurden. So kommt denn auch den in der Abb. 7 für $t_1 = 800°$ und $t_1 = 900°$ angegebenen Punkten die größte Zuverlässigkeit zu.

Aber auch diejenigen Präparate, welche im Katalysatorofen bei einer Höchsttemperatur alterten, zeigen nachher bei sinkender Temperatur katalytische Wirksamkeiten, welche im Arrhenius'schen Diagramm dargestellt, zunächst innerhalb eines großen Gebietes auf einer Geraden liegen. Diese Gerade ist meist sehr steil, und die ihr entsprechende Aktivierungswärme würde sich demnach sehr hoch errechnen, meist erheblich höher, als es den in Abb. 7 angegebenen Werten entspricht. Erst bei niedrigen Temperaturen, also bei kleinen α-Werten, tritt eine Richtungsänderung auf, welche fast immer so liegt, daß die nunmehr resultierende Gerade flacher wird. Vielleicht ist die Erhöhung der Aktivierungswärme bei den

während der Katalyse gealterten Präparaten auf einen Effekt zurückzuführen, der demjenigen von STEACIE und MC CUBBIN[1]) analog ist. Diese beiden Forscher haben beobachtet, daß der bei der Zersetzung von N_2O gebildete Sauerstoff — (und nur dieser, nicht aber irgendein dem N_2O beigemengter Sauerstoff) — hemmend auf die Katalyse wirkt. Es ist denkbar, daß hinterher unter Umständen, wo nur eine geringe Menge N_2O zerfällt, allmählich wieder der ursprüngliche Zustand erreicht wird.

4. Die katalytischen Fähigkeiten gegenüber der Ketonisierung des Äthylalkohols von Zinkoxyd–Eisenoxyd-Gemischen im Verhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3

Versuche von OSKAR KOSTELITZ

4 A. Die untersuchten Präparate

Das Präparat ZnO II (100/0, $t_1 = 20$, KOSTELITZ) wurde aus Zinkkarbonat (Merck pur.) dargestellt, indem dieses portionsweise in einer Platinschale während 2 Stunden auf 1000° erhitzt wurde, hierauf durch ein Sieb mit 9000 Maschen/cm² gedrückt und alle Anteile gemeinsam 4 Stunden in der Schüttelmaschine gemischt wurden. Das Schüttgewicht von 1 Mol dieses Präparates (= 81,37 g) betrug 43 cm³.

Das Präparat Fe_2O_3 II (0/100, $t_1 = 20$, KOSTELITZ) wurde aus „Ferrum carbonicum (Merck)“ dargestellt, indem es in einer Platinschale während 6 Stunden auf 700° erhitzt wurde, hierauf durch ein Sieb mit 9000 Maschen/cm² gedrückt und alle Anteile gemeinsam 4 Stunden in der Schüttelmaschine gemischt wurden. Das Schüttgewicht von 1 Mol dieses Präparates (= 159,68 g) betrug 216 cm³.

Das Präparat ZnO/Fe_2O_3 V (50/50, $t_1 = 20$, KOSTELITZ) entstand aus den beiden eben beschriebenen Oxyden, indem diese während 12 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt, das pulverförmige Gemenge bei 3000 Atm. zu harten Pastillen gepreßt und dann gekörnt wurde. Der Durchmesser der Körner betrug 2 bis 5 mm. Dieses Präparat war der Ausgangsstoff zu der Herstellung der Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 V (50/50, $t_1 = x$, KOSTELITZ), in dem verschiedene Anteile dieses gekörnten Präparates in der Dauer von 6 Stunden auf verschieden hohe, konstante Temperaturen ($= t_1$) erhitzt und nach dem Abkühlen der katalytischen Untersuchung zugeführt wurden. Das Schüttvolumen von 1 Mol 1 ZnO/1 Fe_2O_3 betrug bei allen Präparaten, welche bis einschließlich $t_1 = 700°$ erhitzt wurden, 165 cm³, dasjenige des auf $t_1 = 800°$ vorerhitzten Präparates betrug 155 cm³ und dasjenige des auf $t_1 = 1000°$ vorerhitzten 145 cm³.

---

[1]) E. W. R. STEACIE u. J. W. MC CUBBIN, Canad. J. Res. **14** (Sect. B) 84 (Chem. Zbl. **1936** II, 1482). Vgl. auch E. W. R. STEACIE u. H. O. FOLKINS, Canad. J. Res. **15** (Sect. B), 273 (Chem. Zbl. **1938** I, 6).

4 B. Die Versuchsanordnung

Die vorliegenden Untersuchungen haben es sich zur Aufgabe gestellt, die katalytischen Wirksamkeiten analoger Präparate, wie sie etwa von Owesny in bezug auf die einfache Reaktion des Stickoxydulzerfalles geprüft wurden (Abschnitt 3), gegenüber einem Vorgang, der verschiedene Reaktionsmöglichkeiten besitzt und auch technisches Interesse beansprucht, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde der Vorgang der Ketonisierung des Äthylalkohols gewählt, der im idealen Fall nach der Gleichung

$$2C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 4H_2$$

verläuft. Meist finden aber auch noch Nebenreaktionen statt, welche zu Kohlenmonoxyd, Methan, Äthylen, allenfalls Acetaldehyd u. a. als Nebenprodukten führen. Da die vorliegende Arbeit einen kleinen Ausschnitt aus ausgedehnten Untersuchungen über die gleiche Reaktion, die mit verschiedenartigen, hier nicht interessierenden Katalysatoren katalysiert wurde, darstellt, so beschränken wir uns hier auf die Mitteilung der notwendigsten Angaben.

In den Katalysatorofen wurde ein Gemisch von Alkohol und Wasser eingeführt, welches durch Verdampfen eines mit Wasser verdünnten Alkohols mit 31,76 Gew.-% C_2H_5OH entstanden war. Der lichte Durchmesser des Katalysatorrohres betrug 3 cm, die Katalysatormenge 0,2 Mol ZnO/Fe_2O_3, die Strömungsgeschwindigkeit 40 cm^3/Stunde. Die Reaktionstemperatur war immer 450° C, wobei sich die Lötstelle des Thermoelementes in dem Katalysator befand. Die Ergebnisse der ersten 2 Stunden sind bei ihrer nachfolgenden Mitteilung (als „Vorlauf“) nicht berücksichtigt, die Angaben beziehen sich auf die Ergebnisse der nachfolgenden 7 Stunden.

4 C. Die Ergebnisse

Wir begnügen uns mit der bildlichen Darstellung der Ergebnisse. In der Abb. 8 ist auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung ($= t_1$) des Präparates aufgetragen; auf der Ordinatenachse sind die Mengen Azeton, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Methan und Äthan abzulesen, welche sich bei dem katalysierten Vorgang gebildet haben; diese Menge ist ausgedrückt in Mol-% des zugeführten Äthylalkohols, d. h. die als Ordinate aufgetragenen Werte geben an, wieviel Mol-% des zugeführten Alkohols bei der Umwandlung in den betreffenden Stoff (Azeton bzw. CO_2 usw.) verbraucht wurden. Es war zweckmäßig, diese Abbildung in einen oberen und einen unteren Teil zu zerlegen; diese beiden Teile beziehen sich auf die

gleiche Abszissenachse und unterscheiden sich nur in dem Maßstab der Ordinate.

Bei allen Versuchen war Acetaldehyd („Silberspiegelreaktion") nur in Spuren, und Essigsäure war überhaupt nicht vorhanden. Die aus den Reaktionsprodukten gewonnenen Kondensate waren farblos; die Katalysatoren wurden im allgemeinen infolge abgeschiedenen Kohlenstoffs schwarz gefärbt.

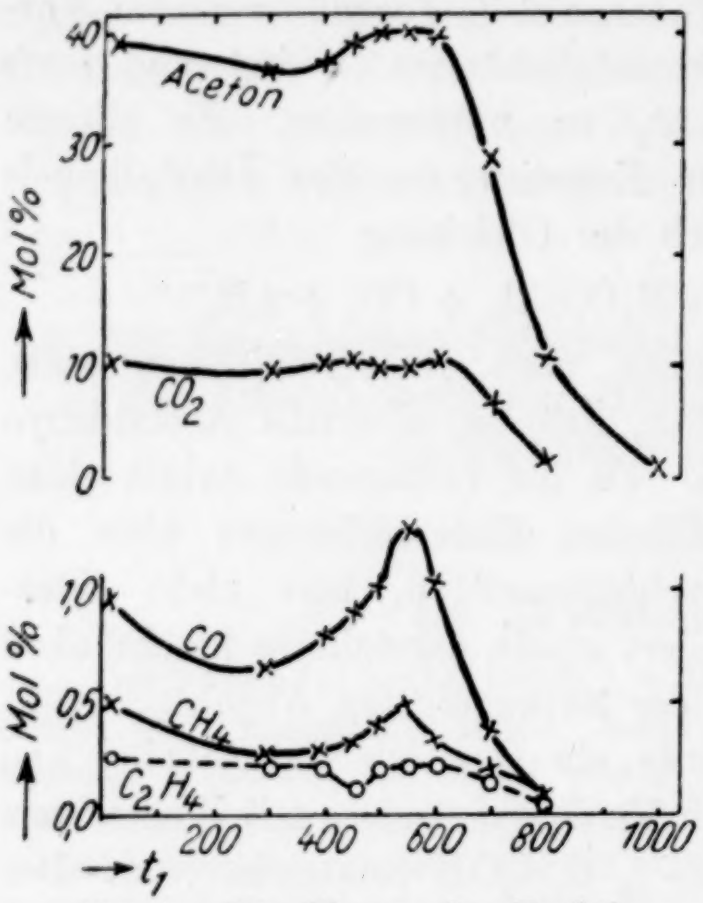

Abb. 8. Die Menge der Reaktionsprodukte bei der Ketonisierung des Alkohols, die durch verschieden hoch vorerhitzte Präparate ($1ZnO + 1Fe_2O_3$) katalysiert wird

Außer den in Abb. 8 dargestellten Versuchen wurde auch die katalytische Wirksamkeit des reinen Zinkoxyds (also ohne Eisenoxydzusatz) bestimmt. Das vorangehend beschriebene, bei 1000° entstandene Zinkoxydpräparat wurde in der gleichen Weise wie die übrigen Präparate zu Pastillen gepreßt, gekörnt und in einer Menge von 0,2 Mol dem katalytischen Versuch zugeführt; das Schüttvolumen von 1 Mol (= 81,38 g) betrug 45 cm³. Bei der gleichen Versuchsführung wie bei den übrigen Untersuchungen wurden während der Katalyse 7,70 Mol-% des zugeführten Alkohols in Azeton umgewandelt.

4 D., E. Die Auswertung der Ergebnisse bezüglich der katalytischen Fähigkeiten gegenüber der Ketonisierung

Bei der Beurteilung der Ergebnisse sind vor allem zwei Umstände zu berücksichtigen: 1. Die katalytischen Versuche sind bei $t_2 = 450°$ ausgeführt. Infolgedessen muß damit gerechnet werden, daß die bei tieferen Temperaturen ($= t_1$) hergestellten Präparate im Verlaufe der Katalyse noch einen nennenswerten Alterungsvorgang aufweisen können, der sie untereinander allenfalls angleicht. Es ist von vornherein auch ganz gut denkbar, daß auch eine verschiedene Vorbehandlung bei tieferen Temperaturen ($= t_1$), dann bei der höheren Temperatur ($= t_2 = 450°$) im katalytischen Ofen zu verschiedenen praktisch konstanten Zuständen führt. Bei den in den Abschnitten 3 (Owesny) und 7 (Schneider) beschriebenen

Versuchen war man dagegen bemüht, die katalytische Wirksamkeit des Präparates zu erfassen, das in dem katalytischen Ofen noch möglichst wenig gealtert ist, also diejenigen Wirksamkeiten festzustellen, wie sie möglichst zu Beginn des katalytischen Prozesses vorliegen. 2. Das zu katalysierende Substrat stellt eine stark reduzierende Atmosphäre dar. Es ist daher wenigstens mit einer teilweisen Reduktion des in dem Katalysator enthaltenen Eisenoxyds zu rechnen, ein Vorgang, der die Vergleichbarkeit mit den Stickoxydulversuchen stört (vgl. Abschn. 3). Der Umstand, das bei manchen Versuchen die gefundene Kohlendioxydmenge bis zu 20 % ihres Wertes tiefer liegt, als es sich auf Grund des idealen Vorganges aus der gleichzeitig erhaltenen Azetonmenge berechnet, würde vermuten lassen, daß der Sauerstoff des Eisenoxyds sogar wesentlich an dem Aufbau der Reaktionsprodukte teilgenommen hat; eingehende Versuche in dieser Richtung zeigten allerdings, daß dies nicht zutrifft.

Wir sehen aus der Abb. 8, daß für alle Reaktionsprodukte die gebildete Menge oberhalb $t_1 = 600^0$ um so mehr abnimmt, je höher die Temperatur ($= t_1$) der Vorbehandlung war; nach dem Schema von Hüttig, Ehrenberg und Kittel (l. c.) beginnt oberhalb 600^0 die zweite Desaktivierung der Oberfläche des vorliegenden Katalysators.

Bei den Veränderungen, welche die Wirksamkeit des Katalysators in dem Gebiet bis zu $t_1 = 600^0$ erleidet, können wir deutlich zwei Fälle unterscheiden: 1. Diejenigen Reaktionsprodukte, deren erzeugte Menge sich in diesem Gebiet nur sehr wenig ändert; es ist dies das Azeton und das Kohlendioxyd, also die einem idealen Verlauf entsprechenden Reaktionsprodukte (außerdem vielleicht auch das Äthylen, wenn man bei diesem von dem vereinzelten, sehr tief liegenden Werte bei 450^0 absieht). In diesem Temperaturgebiet ($\Delta t_1 = 20—600^0$) liegt das Minimum der Wirksamkeit für die Azetonbildung nur um 8 %, für die Kohlendioxydbildung nur um 11,5 % tiefer als das Maximum. 2. Diejenigen Reaktionsprodukte, deren erzeugte Menge sich in diesem Gebiet sehr stark ändert; es ist dies das Kohlenmonoxyd und das Methan, also die den Nebenreaktionen entsprechenden Endprodukte; in dem betrachteten Temperaturintervall liegt das Minimum der Wirksamkeit für die Kohlenmonoxydbildung um 37,5 %, für die Methanbildung um 43 % tiefer als das Maximum.

Die im vorigen Absatz unter 1. genannten Reaktionen, also vor allem die Bildung von Azeton bzw. Kohlendioxyd, sprechen

kaum merklich auf die erste Aktivierung ($t_1 = 200—400°$) an, und dementsprechend werden auch die Auswirkungen einer ersten Desaktivierung nicht beobachtet. Der zwischen $t_1 = 20—300°$ beobachtete geringe Abfall der katalytischen Wirksamkeit ist unschwer als Abdeckungseffekt zu deuten; schon die bei dem nicht vorerhitzten Präparat beobachtete Azetonausbeute von 39,7 % ist niedriger als die Summe der Wirksamkeiten der unvermischten Einzeloxyde. Der darauf folgende schwache Anstieg der katalytischen Wirksamkeiten geht lediglich symbat der die Kristallgitter erfassenden ersten Diffusion. Dadurch unterscheiden sich diese Vorgänge grundsätzlich von denjenigen, welche bei dem Zerfall des Stickoxyduls (Abschn. 3) und der Kohlendioxydbildung aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff (vgl. 103. Mitteilung l. c. S. 653, Abb. 2) beobachtet wurden.

Bei dem System MgO/Al_2O_3 haben wir eine analoge Beobachtung gemacht, indem sich die Präparate dieses Systems gegenüber der Katalyse des Methanolzerfalls ähnlich verhalten, wie es durch die beiden oberen Kurven der Abb. 8 abgebildet ist, wohingegen die Katalyse der Kohlendioxydbildung aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff durch ein scharfes Maximum gekennzeichnet ist (vgl. 75. Mitteilung l. c. S. 312, Abb. 7). Schon damals lag es nahe dort anzunehmen, daß solche Verschiedenheiten im katalytischen Verhalten der identischen Präparaten-Reihe auf die Betätigung verschiedenartiger Stellen des Katalysators zurückzuführen sind.

Für das System ZnO/Fe_2O_3 wurde gezeigt, daß in bezug auf die Katalyse des Stickoxydulzerfalls ein kausaler Zusammenhang zwischen den bestsorbierenden und den katalytisch wirksamen Stellen wahrscheinlich ist (Abschn. 3 E.). Sucht man in der gleichen Weise bezüglich der Katalyse der Ketonisierung nach Parallelen zwischen der obersten Kurve der Abb. 8 und den Kurven der Abb. 3, so ergibt sich höchstens ein analoger Verlauf mit der Kurve $\varkappa_2$ (Abb. 3, Feld *h*), welche die Zahl der schlechter sorbierenden Stellen („sorbierende Stellen der zweiten Art") darstellt. Eine weitgehende Parallelität ergibt sich hingegen zu dem Verhalten der gleichen Präparate als Sorbentien gegenüber gelösten Farbstoffen (103. Mitteilung l. c. S. 653, Abb. 2, vgl. auch Abschn. 8 der vorliegenden Mitteilung); die Sorption von gelösten Farbstoffen ist aber sicher nicht an einzelne wenig bevorzugte Stellen, sondern an die Gesamtheit der Oberfläche gebunden. Bedenkt man ferner, daß bei der Katalyse der Ketonisierung die Folgen der ersten Aktivierung, die

nach unseren Ergebnissen im wesentlichen nur die Kanten, Risse und Fehlstellen, nicht aber die gesamte Oberfläche erfaßt, ausbleiben, so kann man wohl annehmen, daß hier für die katalytische Wirksamkeit unter den gegebenen Umständen in erster Reihe die gesamte Größe der Oberfläche maßgebend ist, mit welcher der Katalysator in den Katalysenofen eingeführt wird.

5. Die magnetischen Suszeptibilitäten von Zinkoxyd/Eisenoxyd-Gemischen in verschiedenem Mischungsverhältnis

Versuche von Herbert Kittel

5 A. Die untersuchten Präparate

Die nachfolgend angeführten Präparaten-Reihen ZnO/Fe_2O_3 sind aus den gleichen Ausgangskomponenten und in der gleichen Weise vermischt worden wie die Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 I (50/50, $t = x$, Sedlatschek) (vgl. Abschn. 1 A. und 2 A.), nur daß das Mischungsverhältnis ein anderes war:

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 VI (5/95, $t_1 = x$, Geisler).

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 VII (25/75, $t_1 = x$, Geisler).

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 VIII (75/25, $t_1 = x$, Geisler).

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 IX (95/5, $t_1 = x$, Geisler) (vgl. auch Abschn. 6 A.).

Als Ergänzung sind in den nachfolgenden Tabellen auch die Ergebnisse aufgenommen, welche bereits in der 96. Mitteilung (l. c. S. 115, Tabelle 1 „6-Stundenreihe") an Präparaten im Mischungsverhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3 beobachtet wurden, die also ausgeführt sind an der

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 III (50/50, $t_1 = x$, Ehrenberg) (vgl. auch Abschn. 2 A.).

Die für das reine Eisenoxyd angegebenen Messungen sind ausgeführt an der Präparaten-Reihe Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = x$, Sedlatschek) (nähere Angaben in Abschn. 2 A.).

5 B. Die Versuchsanordnung

ist die gleiche wie bei allen unseren in den früheren Mitteilungen aufgenommenen magnetischen Messungen; alle hier angegebenen Messungen sind somit bei $t_2 = 20^0 \pm 1$ ausgeführt worden.

5 C. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen

sind in den Tabellen 6 und 7 aufgenommen. Hierin bedeutet χ = die magnetische Massensuszeptibilität und ϱ das Schüttgewicht des Präparates.

Die magnetischen Massensuszeptibilitäten einer sehr großen Anzahl sehr verschiedenartig hergestellter und vorbehandelter Zinkoxydpräparate wurden in dem schmalen Intervall $-0{,}27 \cdot 10^{-6}$ bis $-0{,}68 \cdot 10^{-6}$ gemessen (66. Mitteilung, l. c. S. 308f). Für die in der

Tabelle 6

Die magnetischen Massensuszeptibilitäten (= χ) und die Schüttgewichte (= ϱ) von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis.

Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 VI—IX ($y/y - 100$, $t_1 = x$, GEISLER)

1	2	3	4	5	6	7
Mischungsverhältnis	t_1 = Temp. d. Vorerhitzung	$\chi \cdot 10^6$; magn. Massensuszeptibilit. bei (Gauss)				ϱ = Schüttgewichte
		480	950	1430	Mittelwert	
5 Mol-% ZnO + 95 Mol-% Fe_2O_3	20°	26,52	26,50	26,56	26,53	3,006
	300	26,50	26,30	26,70	26,50	3,050
	400	25,99	26,40	26,20	26,53	3,111
	500	26,00	26,63	26,23	26,29	3,111
	600	26,35	27,40	26,07	feldstärkenabhängig	2,968
	700	40,95	39,22	27,88		2,980
	800	51,51	49,30	46,88		2,806
25 Mol-% ZnO + 75 Mol-% Fe_2O_3	20°	23,16	23,00	22,99	23,05	3,004
	300	22,99	23,00	23,00	23,00	3,025
	400	23,00	22,84	23,21	23,01	3,062
	500	24,56	24,88	24,72	24,72	3,068
	600	26,20	26,00	25,96	feldstärkenabhängig	2,972
	700	71,10	68,11	67,16		2,952
	800	173,76	147,16	137,00		2,838
75 Mol-% ZnO + 25 Mol-% Fe_2O_3	20°	11,55	11,52	11,50	11,52	2,622
	300	11,46	11,50	11,56	11,51	2,633
	400	11,30	11,56	11,47	11,44	2,648
	500	11,60	11,68	11,70	11,66	2,605
	600	11,80	12,00	11,99	feldstärkenabhängig	2,600
	700	23,00	21,00	17,24		2,604
	800	44,77	42,28	40,00		2,602
95 Mol-% ZnO + 5 Mol-% Fe_2O_3	20°	2,00	2,10	2,00	2,03	2,522
	300	2,11	2,06	2,34	2,17	2,566
	400	2,24	2,10	2,09	2,14	2,544
	500	2,24	2,26	2,30	2,26	2,538
	600	2,30	2,28	2,26	feldstärkenabhängig	2,429
	700	4,50	4,44	4,00		2,400
	800	9,00	8,01	7,52		2,310

Tabelle 7

Die magnetischen Massensuszeptibilitäten (= χ) und die Schüttgewichte (= ϱ) des verschieden hoch vorerhitzten Eisenoxydpräparates der Präparaten-Reihe Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK)

1	2	3	4	5	6
t_1 = Temp. der Vorerhitzung	$\chi \cdot 10^6$; magnet. Massensuszeptibilit. bei (Gauss)				ϱ = Schüttgewichte
	480	950	1430	Mittelwert	
300°	25,50	25,56	25,71	25,59	2,908
400	25,78	25,70	25,76	25,74	2,944
500	26,10	26,45	26,42	26,29	2,973
600	27,26	27,28	27,32	27,26	3,028
700	31,90	30,47	30,40	feldstärkenabhängig	3,050

vorliegenden Mitteilung zur Herstellung der Mischungen verwendeten Zinkoxydpräparate begehen wir kaum einen die Meßgenauigkeit übersteigenden Fehler, wenn wir für sie ein $\chi = -0{,}56 \cdot 10^{-6}$ annehmen; das gilt auch für diese Ausgangspräparate, wenn sie auf verschieden hohe Temperaturen vorbehandelt waren.

5 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse sind in der Tabelle 8 wiedergegeben. In der Kolonne 1 ist das Mischungs-Verhältnis in Mol-% ZnO und in Gewichts-% ZnO = a

Tabelle 8

Rechenwerte zu den magnetischen Messungen an verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 mit variablem Mischungsverhältnis

1	2	3	4	5	6
Mischungsverhältnis	t_1 = Temp. der Vorerhitzung	$\chi \cdot 10^6$	$\chi'_{Fe_2O_3} \cdot 10^6$	$\chi_{Fe_2O_3} \cdot 10^6$	$(\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3}) \cdot 10^6$
5 Mol-% ZnO entsprech. 2,612 Gew.-% ZnO	20°	26,53	27,26		
	300	26,50	27,22	25,59	+1,63
	400	26,53	27,26	25,74	+1,52
	500	26,29	27,02	26,29	+0,73
	600	(26,07)	(26,79)	27,20	(−0,41)
	700	(27,88)	(28,65)	(30,40)	(−1,75)
	800	(46,88)	(48,14)		
25 Mol-% ZnO entsprech. 14,52 Gew.-% ZnO	20°	23,05	27,06		
	300	23,00	27,00	25,59	+1,41
	400	23,01	27,02	25,74	+1,28
	500	24,72	29,02	26,29	+2,73
	600	(25,96)	(30,47)	27,20	(+3,27)
	700	(67,16)	(78,66)	(30,40)	(+48,26)
	800	(137,00)	(160,4)		
50 Mol-% ZnO entsprech. 33,76 Gew.-% ZnO	20°				
	300	16,94	25,87	25,59	+0,28
	400	17,30	26,40	25,74	+0,66
	500	17,69	26,99	26,29	+0,70
	600	17,81	27,16	27,20	−0,04
	700	41,22	62,51	(30,40)	(+32,11)
	800	(73,94)	(111,9)		
75 Mol-% ZnO entsprech. 60,43 Gew.-% ZnO	20°	11,52	29,98		
	300	11,51	29,95	25,59	+4,36
	400	11,44	29,77	25,74	+4,03
	500	11,66	30,33	26,29	+4,04
	600	(11,99)	(31,17)	27,20	(+3,97)
	700	(17,24)	(44,42)	(30,40)	(+14,02)
	800	(40,00)	(102,0)		
95 Mol-% ZnO entsprech. 90,63 Gew.-% ZnO	20°	2,03	27,09		
	300	2,17	28,58	25,59	+2,99
	400	2,14	28,26	25,74	+2,52
	500	2,26	29,54	26,29	+3,25
	600	(2,26)	(29,54)	27,20	(+2,34)
	700	(4,00)	(48,12)	(30,40)	(+17,72)
	800	(7,52)	(85,68)		

der untersuchten Reihe und in Kolonne 2 die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ angegeben. In der Kolonne 3 ist die beobachtete magnetische Massensuszeptibilität $= \chi$ aufgenommen; mit Ausnahme der 50 Mol-% ZnO enthaltenden Gemische sind es diejenigen Zahlen, welche in der Tabelle 6 in der Kolonne 6 als „Mittelwerte" angegeben sind; dort, wo die Messungen eine Abhängigkeit von der Feldstärke ergaben, sind die bei einer Feldstärke von 1430 Gauss gemessenen Werte in Klammern eingetragen; in der gleichen Weise sind für die 50 Mol-% ZnO enthaltenden Präparate die χ-Werte der in der Tabelle 1 der 96. Mitteilung (Hüttig, Ehrenberg und Kittel, l. c. S. 115) für die „6-Stundenreihe" angegebenen Werte aufgenommen. In der Kolonne 4 sind die Werte für $\chi'_{Fe_2O_3}$ eingetragen, wobei diesen Werten die folgende Bedeutung zukommt: Hat man ein ZnO/Fe_2O_3-Gemenge, welches a Gewichts-% ZnO enthält, und wird an diesem Gemenge die magnetische Massensuszeptibilität $= \chi$ beobachtet (Kolonne 3), so muß sich diese, falls zwischen dem Zinkoxyd und dem Eisenoxyd keine die magnetischen Eigenschaften verändernde gegenseitige Beeinflussung vorhanden ist, aus zwei additiven Größen zusammensetzen, nämlich

$$\chi = \frac{a}{100} \cdot \chi'_{ZnO} + \frac{100 - a}{100} \chi'_{Fe_2O_3},$$

wobei χ'_{ZnO} bzw. $\chi'_{Fe_2O_3}$ die mittleren magnetischen Massensuszeptibilitäten bedeuten, welche das Zinkoxyd bzw. das Eisenoxyd innerhalb des Gemisches hat. Setzt man nun im Sinne der früheren Darlegungen $\chi'_{ZnO} = \text{konstant} = -0{,}56 \cdot 10^{-6}$, so ergibt sich die in der Kolonne 4 aufgenommene Größe

$$\chi'_{Fe_2O_3} = \frac{100}{100 - a} \cdot \chi + \frac{a}{100 - a} \cdot 0{,}56 \cdot 10^{-6}.$$

Von Interesse ist insbesondere ein Vergleich der Werte $\chi'_{Fe_2O_3}$ mit den Werten $\chi_{Fe_2O_3}$, welche letztere dem reinen, ungemischten, aber in der gleichen Weise wie das Gemisch vorbehandelten Eisenoxyd zukommen; auf diese Weise ist es möglich, zu einer Aussage über die Beeinflussung, welche das Zinkoxyd auf die magnetischen Eigenschaften des Eisenoxyds ausübt, zu gelangen. Für solche Zwecke sind in der Kolonne 5 die in der Tabelle 7 in der gleichen Weise wie bei den Gemischen entnommenen Werte für $\chi_{Fe_2O_3}$ eingetragen. In der Kolonne 6 ist die vor allem interessierende Differenz $\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3}$ aufgenommen; bei einer völligen Einflußlosigkeit des Zinkoxyds auf das Eisenoxyd und bei sonstiger idealer Erfüllung der hier angenommenen Voraussetzungen müßte diese Differenz

gleich Null sein. Um solche Abweichungen von den in der obigen Bedingungsgleichung gemachten Annahme auszuschalten, wird man bei der Diskussion der Werte ($\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3}$) weniger die Absolutwerte als deren durch verschiedene Temperaturvorbehandlung und verschiedene Mischungsverhältnisse bedingten Veränderungen in Betracht ziehen.

5 E. Auswertung

In der Abb. 9 sind auf der Abszissenachse die in der Mischung enthaltenen Mol-% ZnO eingetragen. Auf der Ordinatenachse sind im unteren Teil der Abbildung die Werte für $\chi'_{Fe_2O_3}$, im oberen Teil die Werte für ($\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3}$) eingetragen. Es sind dies die Werte, wie sie aus der Tabelle 8, Kolonnen 4 und 6 entnommen werden können. Für jede Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1$) ist (mit Ausnahme der höchsten Temperaturen) eine Kurve gezeichnet, so daß diese Kurven Isothermen bei variablem Mischungsverhältnis darstellen. Die sich auf die Vorerhitzung $t_1 = 20$, 300, 400° usw. beziehenden Kurven sind mit 0, 3, 4 usw. bezeichnet. Da die für 50 Mol-% ZnO angegebenen Werte Messungen an einer anderen Mischungsreihe entstammen, so sollen sie nicht weiter zum Vergleich herangezogen werden. Wenn wir uns überdies bei der Besprechung vorwiegend an den unteren Teil der Kurve halten, so können wir sicher sein, daß eine vollständige Vergleichbarkeit vorliegt. Wir stellen folgendes fest:

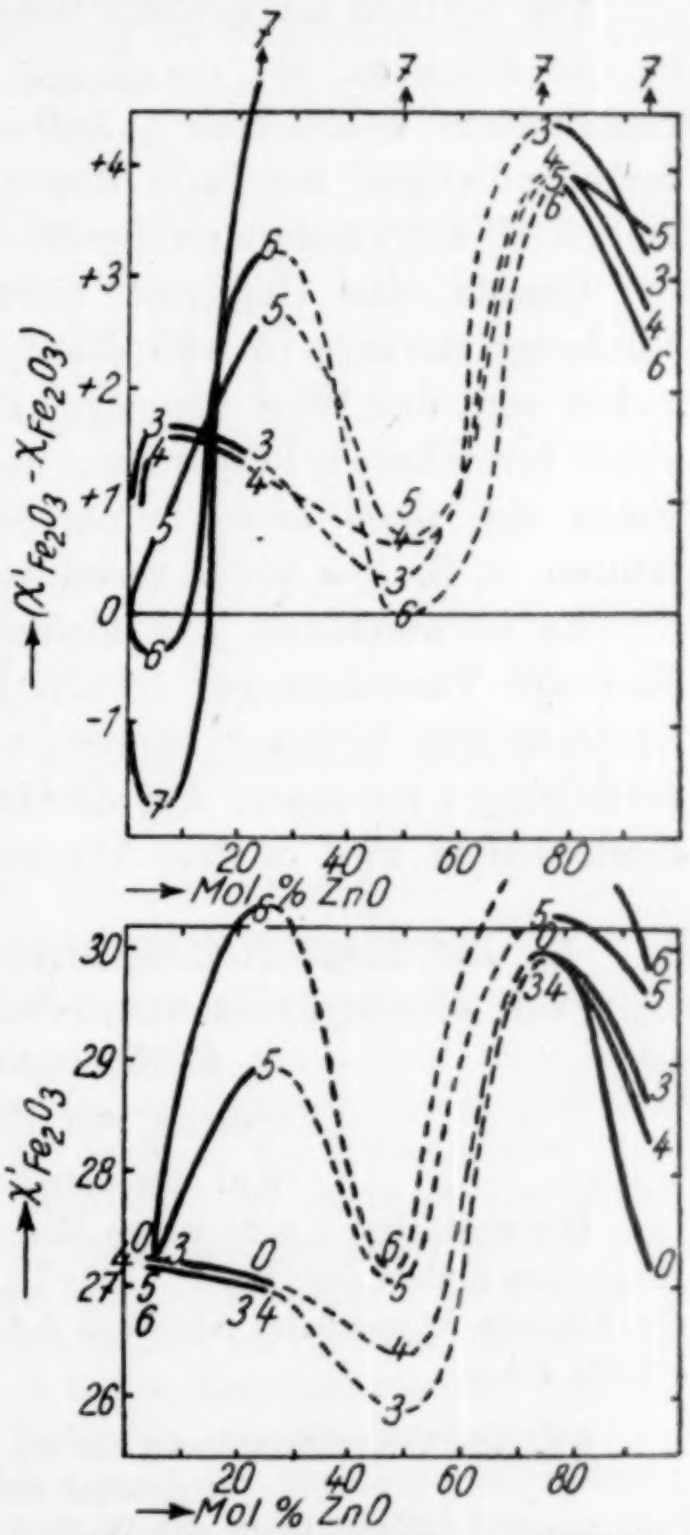

Abb. 9. Magnetische Suszeptibilitäten verschieden hoch vorerhitzter Präparate des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis

Auch schon bei den nur bei niederen Temperaturen vorbehandelten Präparaten wird eine magnetische Suszeptibilität

gemessen, welche meist deutlich von derjenigen abweicht, welche sich aus einem additiven Verhalten der beiden Komponenten Zinkoxyd und Eisenoxyd errechnet (Inhalt des oberen Teiles der Abb. 9). Auf der vorhandenen experimentellen Grundlage läßt sich diese Feststellung nur herunter bis zu Temperaturen von $t_1 = 300^0$ vornehmen; es ist aber wohl unzweifelhaft, daß sie auch für die bei Zimmertemperatur gemischten und nicht weiter vorerhitzten ($t_1 = 20^0$) Präparate gilt.

Die mittlere magnetische Suszeptibilität, welche das Eisenoxyd in der Mischung hat ($= \chi'_{Fe_2O_3}$), bleibt innerhalb des Mischungsverhältnisses 5—25 Mol-% ZnO unverändert. Auch Temperaturvorbehandlungen innerhalb dieses Mischungsverhältnisses bis einschließlich 400° ändern an diesem Werte nichts (Abb. 9, unterer Teil).

Gerade das Gegenteil trifft für die Mischungen in dem Mischungsintervall 75—95 Mol-% ZnO zu. In diesem Intervall ändert sich der Wert für $\chi'_{Fe_2O_3}$ schon ungewöhnlich stark bei den nicht vorerhitzten Präparaten, und weitere starke Veränderungen treten ein, wenn diese Präparate auch nur auf geringe Temperaturen (z. B. $t_1 = 300^0$) vorerhitzt werden (Abb. 9, unterer Teil).

Es ist auffallend, daß kleine Zusätze von Eisenoxyd zu dem Zinkoxyd Veränderungen (Erhöhungen) der mittleren magnetischen Suszeptibilität bewirken können, welche größere Zusätze nicht hervorzubringen vermögen. Auf ein analoges Phänomen bei den Sorptionseigenschaften wird in dem Abschnitt 6 E. eingegangen werden.

6. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf von Zinkoxyd/Eisenoxyd-Präparaten in verschiedenem Mischungsverhältnis

Versuche von Richard Geisler

6 A. Die untersuchten Präparate

Die nachfolgend mitgeteilten Messungen sind ausgeführt worden an den Präparaten-Reihen ZnO/Fe_2O_3 VI bis IX (y/100-y, $t_1 = x$, Geisler), für welche die näheren Angaben im Abschnitt 5 A. aufgenommen sind. (Vgl. auch Abschnitt 7 A.).

6 B. Die Versuchsanordnung für die Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf

(Gemeinsam mit W. Sedlatschek ausgearbeitet)

Die Versuchsanordnung war diejenige von Schultes u. Neumann[1]) vgl. auch 100. Mitteilung[2])]; sie wurde für unsere besonderen Zwecke so abgeändert, daß sie dem in Abb. 10 gezeichneten Schema entsprach.

[1]) H. Schultes u. K. Neumann, Chemische Fabrik 8 (1935), 197.

[2]) 100. Mitteilung: G. F. Hüttig u. K. Neumann, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 213.

Nachdem das Sorbens in das etwa 10 cm³ fassende Gefäß A eingewogen (Einwaage bei unseren Versuchsreihen etwa 0,5 g) und mit Hilfe des Schliffstückes S an die Apparatur befestigt worden war, wird die Vakuumpumpe in Betrieb gesetzt und der Hahn H_1 so eingestellt, daß er die Verbindung zwischen der Vakuumpumpe und der Apparatur offen hält, die äußere Luft jedoch gegen die Apparatur abschließt. Alle übrigen Hähne werden so eingestellt, daß ein Evakuieren sämtlicher Teile der Anordnung stattfindet; die Hähne H_5, H_6 und H_7 bleiben hierbei geschlossen. Nach vollendeter Evakuierung (Ablesung am Manometer M_1 bei geschlossenem Hahn H_2) werden die einzelnen Apparatteile durch Schließung der dazwischen liegenden Hähne gegeneinander abgesperrt; zuletzt wird der Hahn H_1 geschlossen. Hierauf wird der Hahn H_2 so geöffnet, das aus dem mit MERCK'schen „Methanol puriss. azetonfrei" bereits vor Versuchsbeginn beschickten Vorratsgefäß K_2 Methanoldampf durch die Glasfeder Gl_1 gegen den Hahn H_3 und bei entsprechender Stellung desselben in das auf bekannter Temperatur gehaltene Vorratsgefäß K_1 strömt. Sobald eine ausreichende Menge Methanoldampf in dem Gefäß K_1 enthalten ist (Ablesung am Manometer M_1), wird der Hahn H_2 geschlossen und die Hähne H_3 und H_4 so eingestellt, daß der Methanoldampf aus dem Gefäß K_1 über die Glasfeder in den linken Schenkel des Manometers M_2 einströmt. Sobald der Dampfdruck daselbst ungefähr den gewünschten Wert erreicht (Ablesung an dem Manometer M_2), werden die Hähne H_5 und H_7 geöffnet (H_6 bleibt geschlossen) und bei geeigneter Stellung des Niveaugefäßes N_1 das Quecksilber im linken Schenkel des Manometers M_2 genau auf eine Marke m eingestellt. Diese Einstellung, welche unter Zuhilfenahme eines Fernrohres erfolgt, ist mit einer Genauigkeit von ± 0,03 mm möglich. In der gleichen Weise erfolgt jetzt die Ablesung in dem rechten Schenkel des Manometers M_2. Auf diese Weise ist der Druck des im linken Manometerschenkel enthaltenen Dampfes festgestellt. Da auch die Temperatur an dem Thermometer Th abgelesen werden kann und das Volumen von der Marke m bis zu dem geschlossenen Hahn H_4 infolge der Eichung (vgl. weiter unten) bekannt ist, so ist damit auch die in diesem Raum abgeschlossene Menge Methanoldampf eindeutig festgelegt. Jetzt wird der Hahn H_4 so gestellt, daß sich diese Methanolmenge durch die Kapillare R_2 hindurch auch über den (bis dahin evakuierten) Raum A ausbreiten kann. Infolge dieser Ausdehnung, sowie infolge der Sorption eines Teiles des Methanols durch das in den Raum A eingewogene Sorbens, sinkt der Dampfdruck, und das Quecksilber steigt im

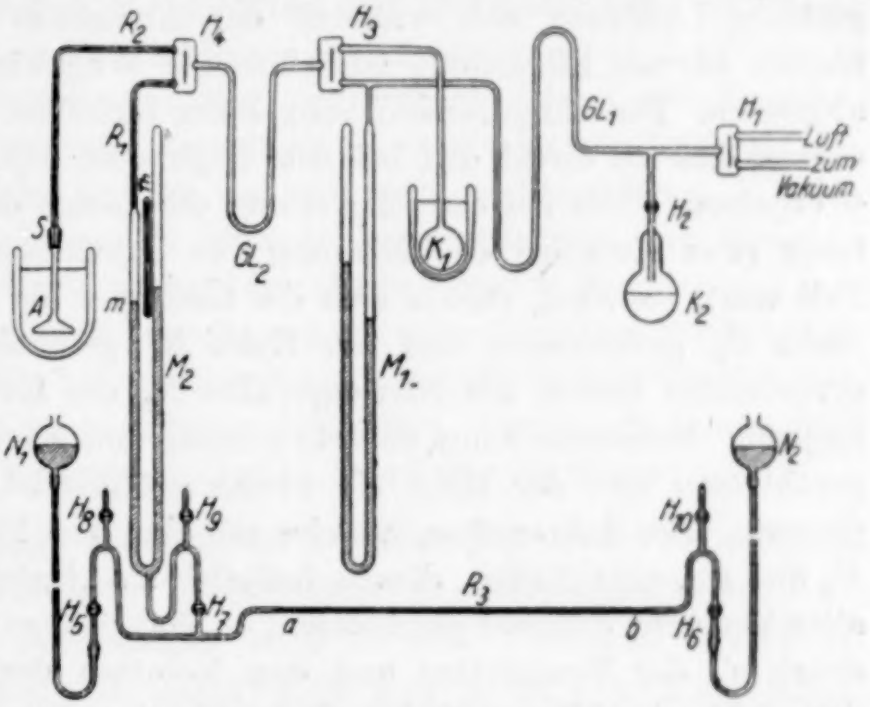

Abb. 10. Versuchsanordnung für die Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber CH_3OH-Dampf

linken Schenkel des Manometers M_2 über die Marke m. Sobald die Sorption beendet ist, d. h. sobald sich das Quecksilber auf einen konstanten Wert eingestellt hat, wird der zugehörige Druck ($= p' =$ Gleichgewichtsdruck der Sorption) auf dem Manometer M_2 abgelesen und der Hahn H_4 wieder so gestellt, daß er alle Räume gegeneinander abschließt. Dann wird das Niveaugefäß N_2 gesenkt und die Hähne H_6 und H_7 solange geöffnet, bis das Quecksilber sich im linken Schenkel des Manometers M_2 wieder auf die Marke m einstellt, was in der gleichen Weise wie früher beobachtet wird. Während dieses Einstellungsvorganges fließt eine bestimmte Menge Quecksilber aus dem Manometer M_2 durch den Hahn H_7, die etwa 100 ccm lange Kapillare R_3 und den Hahn H_6 in das Niveaugefäß N_2. Diese Quecksilbermenge wird in der Weise mit großer Genauigkeit gemessen, daß eine vor dem Versuch etwa bei a eingestellte Luftblase sich während des Abfließens nach rechts bewegt; der hierbei bis zur Einstellung zurückgelegte Weg wird auf einer Millimeterskala abgelesen. Die Längsverschiebungen der Luftblase sind so geeicht (vgl. weiter unten), daß sie direkt den bei dem Beginn der Einstellung vorhandenen Druck p' ergeben. Falls bei der Einstellung die Länge des Kapillarrohres nicht auslangt (was etwa bei der Messung von Druckunterschieden über 10 mm der Fall war), so wird, sobald sich die Luftblase bis etwa b verschoben hat, der Hahn H_7 geschlossen und der Hahn H_5 geöffnet. Dann wird durch entsprechendes Heben des Niveaugefäßes N_2 die Luftblase wieder in die bei a liegende Anfangsstellnng zurückversetzt, und nachdem der Hahn H_5 wieder geschlossen und der Hahn H_7 wieder geöffnet ist, wird die Einstellung fortgesetzt. Die Rohransätze, welche mit den ins Freie führenden Hähnen H_8, H_9 und H_{10} abschließen, dienen lediglich als „Luftfallen“ und bleiben während aller Versuche dauernd geschlossen. — Aus dem so bestimmten Gleichgewichtsdruck p', der Temperatur und dem Volumen der Gasphase wird die Menge des nicht adsorbierten Methanols errechnet, woraus sich durch Differenz gegen die ursprünglich vorhandene Methanolmenge die von dem Sorbens aufgenommene Methanolmenge ergibt. Nach der ersten Einstellung wird dieser Vorgang mehrere Male wiederholt, indem neue Anteile Methanoldampf gemessen, dem Sorbens zugeführt und die Einstellung auf das Gleichgewicht beobachtet wird, so wie dies oben beschrieben ist. In analoger Weise verfährt man, wenn die portionsweise Abgabe einer bereits vom Sorbens festgehaltenen Methanolmenge (=Abbau) durch Messung der Gleichgewichtsdrucke verfolgt werden soll.

Aus der obigen Beschreibung der Arbeitsweise ersieht man, daß vor der Benutzung der Apparatur einige Eichungen erforderlich sind. Zunächst ist eine genaue Kenntnis des Volumens des Raumes A einschließlich der Kapillare R_2 und der Bohrung des Hahnes H_4, insoweit diese zwischen den Kapillaren R_2 und R_1 liegt ($=v_1$) erforderlich, ferner benötigt man die Kenntnis des Raumes im linken Schenkel des Manometers M_2 von der Marke m bis zu dem geschlossenen Hahn H_4 ($=v_2$); zweckmäßigerweise wird die Eichung für einige in verschiedener Höhe liegende Marken durchgeführt. Diese Eichung wurde in ähnlicher Weise, wie dies in der 1. Mitteilung beschrieben ist, mit Hilfe von trockener Luft auf der Grundlage des BOYLE'schen Gesetzes durchgeführt. Eine Luftmenge, welche in dem Raume v_2 den Druck P_1 hat, gibt nach der Ausdehnung über beide Räume den Druck P_1', so daß $P_1 v_2 = P_1' (v_2 + v_1)$.

Wird der Versuch so wiederholt, daß der Raum v_1 durch Einführung einer Quecksilbermenge von dem bekannten Volumen α verkleinert wurde, so ergibt sich eine zweite Beziehung $P_2 v_2 = P_2' (v_2 + v_1 - \alpha)$, wodurch die gesuchten Werte v_1 und v_2 bestimmt sind. Bei der Auswertung der eigentlichen Versuche muß das Volumen v_1 um das Eigenvolumen des Sorbens, das aus der Größe der Einwaage und dem spezifischen Gewicht bekannt ist, verkleinert werden. Trotzdem sich bei der Volummessung zeitliche Temperaturänderung in dem Versuchszimmer rechnerisch eliminieren lassen, so wurde dennoch im Interesse einer strengeren Vergleichbarkeit die Zimmertemperatur innerhalb der Grenzen $\pm 0{,}2°$ C bei allen Versuchen übereinstimmend konstant gehalten.

Eine weitere Eichung erfordert die lineare Verschiebung der Luftblase innerhalb der Kapillaren R_3. Diese wird so vorgenommen, daß man in dem linken Schenkel des Manometers M_2 das Gas und das Quecksilber auf einen solchen Stand bringt, daß bei der nachfolgenden Einstellung auf die Marke m die Gasblase eine Verschiebung von fast der ganzen Länge des Kapillarrohres R_3 erfährt. Die Länge dieser Verschiebung entspricht der Differenz der am Manometer M_2 festgestellten Drucke vor und nach der Einstellung. Werden dann bei den Messungen wesentlich kleinere Verschiebungen der Gasblase beobachtet, so läßt sich die damit verbundene kleine Druck*differenz* auf dem Wege einer einfachen Proportionalitätsrechnung mit einer ähnlichen prozentualen Genauigkeit feststellen, wie dies bei der Ablesung der großen Drucke der Fall war.

Die in die Apparatur eingewogenen Präparate wurden in streng vergleichbarer Weise vor dem Versuchsbeginn in dem Vakuum angewärmt.

6 C. Die Ergebnisse der Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf von Zinkoxyd/Eisenoxydgemischen in verschiedenem Mischungsverhältnis

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 9 und 10 wiedergegeben. Die Tabelle 9 setzt sich aus 4 Teilen zusammen, wobei ein jeder Teil sich auf Präparate von dem Mischungsverhältnis bezieht, wie dies immer in der ersten Zeile angegeben ist. Die Temperatur der Vorbehandlung $(= t_1)$ des Präparates ist in der zweiten Zeile eines jeden Teiles angegeben. Die erste Kolonne eines jeden Teiles gibt den Gleichgewichtsdruck $(= p)$ an. Hierbei ist im Interesse einer unmittelbaren Vergleichbarkeit und einer Raumersparnis nur eine Reihe von ganzzahligen Interpolationswerten für p aufgenommen, so wie dies auch schon im Abschn. 2 C. und bei einer früheren Mitteilung gemacht wurde (100. Mitteilung, l. c. S. 220, Tabelle 1); da jede Versuchsreihe ungefähr durch eine gleiche Anzahl von experimentell bestimmten Wertpaaren festgelegt ist, ist eine solche Interpolation zuverlässig. Nur für die beobachteten höchsten und die besonders interessierenden niedrigsten Wertpaare p/n ist eine gesonderte Angabe erforderlich; dies ist in der Tabelle 10 erfolgt. In diesen beiden Tabellen selbst sind die Anzahl Millimole CH_3OH verzeichnet, welche bei dem Gleichgewichtsdruck p, bei der konstanten Temperatur $= t_2 = 20{,}0°$ von 1 Mol des Oxydgemisches

Tabelle 9

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) eingetragen, welche von 1 Mol Oxydgemisch bei $t_2 = 20{,}0°$ und bei dem Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) sorbiert wurden.

Präparat mit 5 Mol-% ZnO und 95 Mol-% Fe_2O_3							
$t_1 =$	20°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
p (mm)							
1	0,980	0,820	1,086	0,888	0,946	0,855	0,570
2	1,086	0,948	1,150	0,972	0,955	0,912	0,806
3	1,188	0,994	1,178	1,015	1,029	0,950	0,906
4	1,288	1,025	1,195	1,050	1,055	0,980	0,949
5	1,338	1,058	1,216	1,077	1,076	1,010	0,978
10	1,442	1,165	1,269	1,156	1,143	1,095	1,047
15	1,486	1,222	1,299	1,205	1,186	1,111	1,075
20	1,513	1,259	1,311	1,234	1,197	1,129	1,086
25	1,523	1,277	1,319	1,247	1,207	1,140	1,090
30	1,534	1,288	1,326	1,252	1,212	1,143	1,093
40	1,551	1,308	1,340	1,259	1,223	1,149	1,099
50	1,577	1,330	1,354	1,266	1,233	1,155	1,106
60	1,638	1,400	1,399	1,283	1,251	1,174	1,128
70			1,492	1,372	1,314	1,238	1,208

Präparat mit 25 Mol-% ZnO und 75 Mol-% Fe_2O_3							
$t_1 =$	20°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
p (mm)							
1	0,900	0,830	0,730	0,507	0,590	0,600	0,622
2	0,970	0,892	0,925	0,750	0,836	0,895	0,770
3	1,004	0,933	0,988	0,868	0,875	0,944	0,826
4	1,031	0,968	1,027	0,894	0,900	0,980	0,858
5	1,054	0,989	1,057	0,927	0,920	1,010	0,880
10	1,130	1,066	1,141	0,992	0,975	1,096	0,935
15	1,180	1,096	1,178	1,034	1,005	1,117	0,967
20	1,217	1,107	1,189	1,048	1,024	1,127	0,983
25	1,245	1,114	1,199	1,053	1,033	1,129	0,987
30	1,271	1,122	1,209	1,059	1,037	1,132	0,990
40	1,325	1,137	1,230	1,071	1,045	1,136	0,998
50	1,379	1,153	1,250	1,085	1,053	1,140	1,012
60	1,459	1,202	1,292	1,124	1,080	1,173	1,060
70				1,221	1,150	1,261	1,143

Präparat mit 75 Mol-% ZnO + 25 Mol-% Fe_2O_3							
$t_1 =$	20°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
p (mm)							
1	0,299	0,186	0,311	0,303	0,133	0,151	0,137
2	0,315	0,232	0,352	0,330	0,194	0,187	0,158
3	0,324	0,260	0,378	0,344	0,234	0,216	0,174
4	0,331	0,281	0,394	0,355	0,264	0,234	0,187
5	0,337	0,297	0,406	0,364	0,286	0,244	0,196
10	0,358	0,334	0,441	0,395	0,341	0,271	0,215
15	0,371	0,346	0,458	0,410	0,354	0,283	0,217
20	0,384	0,355	0,467	0,417	0,358	0,285	0,218
25	0,398	0,363	0,478	0,422	0,361	0,286	0,219
30	0,412	0,371	0,494	0,428	0,365	0,287	0,221
40	0,439	0,388	0,501	0,438	0,372	0,290	0,224
50	0,466	0,405	0,519	0,466	0,380	0,293	0,227
60	0,512	0,418	0,551	0,512	0,402	0,304	0,235
70	0,598	0,511	0,620	0,598	0,456	0,364	0,284

Präparat mit 95 Mol-% ZnO + 5 Mol-% Fe_2O_3							
$t_1 =$	20°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
p (mm)							
1	0,185	0,217	0,256	0,214	0,160	0,172	0,139
2	0,206	0,251	0,313	0,276	0,198	0,222	0,175
3	0,224	0,276	0,338	0,311	0,227	0,248	0,204
4	0,240	0,289	0,356	0,331	0,252	0,260	0,225
5	0,254	0,300	0,370	0,343	0,273	0,267	0,240
10	0,316	0,328	0,409	0,366	0,314	0,283	0,267
15	0,358	0,341	0,425	0,374	0,322	0,288	0,270
20	0,382	0,352	0,432	0,381	0,329	0,293	0,274
25	0,406	0,361	0,438	0,386	0,335	0,298	0,277
30	0,430	0,373	0,445	0,392	0,342	0,303	0,280
40	0,476	0,394	0,460	0,409	0,354	0,313	0,287
50	0,523	0,417	0,476	0,432	0,372	0,323	0,304
60	0,580	0,457	0,531	0,487	0,402	0,357	0,358
70	0,681	0,622	0,699	0,676	0,496	0,470	0,511

Tabelle 10

Ergänzung der Tabelle 9 durch die gemessenen niedrigsten und höchsten Wertpaare p/n

t_1 =	20°		300°		400°		500°		600°		700°		800°	
Präparat	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n
Mol-% ZnO	0,09	0,405	0,15	0,379	0,24	0,501	0,45	0,627	0,10	0,205	0,25	0,542	0,30	0,400
Mol-% ZnO	0,65	0,945	0,78	0,760	0,83	1,071	2,86	1,008	0,20	0,840	0,48	0,813	2,3	0,856
Mol-% Fe_2O_3	66,0	1,738	61,0	1,425	63,5	1,425	69,0	1,360	67,4	1,294	68,5	1,225	69,0	1,200
Mol-% ZnO	0,10	0,4005	0,14	0,387	0,10	0,539	0,11	0,350	0,21	0,336	0,11	0,290	0,14	0,492
Mol-% ZnO	0,83	0,879	0,72	0,793	1,75	0,888	2,34	0,848	1,57	0,801	1,8	0,880	2,43	0,824
Mol-% Fe_2O_3	66,06	1,620	62,0	1,225	58,5	1,284	65,0	1,165	64,5	1,105	65,4	1,216	62,0	1,075
Mol-% ZnO	0,30	0,142	0,40	0,103	0,34	0,197	0,22	0,208	0,68	0,105	0,42	0,123	0,60	0,130
Mol-% ZnO	1,47	0,309	1,93	0,195	1,85	0,350	1,50	0,321	1,93	0,195	1,39	0,165	2,70	0,164
Mol-% Fe_2O_3	64,3	0,544	65,3	0,470	66,0	0,585	68,0	0,535	64,4	0,420	64,5	0,320	66,0	0,258
Mol-% ZnO	0,23	0,167	0,23	0,0396	0,20	0,0625	0,27	0,147	0,10	0,112	0,49	0,133	0,54	0,115
Mol-% ZnO	3,47	0,231	0,55	0,150	0,48	0,213	1,83	0,250	1,56	0,178	2,00	0,225	2,45	0,185
Mol-% Fe_2O_3	66,2	0,635	0,90	0,215	65,0	0,576	67,5	0,549	67,1	0,435	68,0	0,405	64,0	0,389
			61,0	0,463										

(d. h. die Summe der beiden Oxyde $ZnO + Fe_2O_3 = 1$ Mol) aufgenommen wurde. Diese Werte wurden durch Messungen im Verlaufe einer allmählich sich steigernden Zufuhr von Methanol zu dem ursprünglich methanolfreien Präparat erhalten.

6 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

In der Abb. 11 ist auf der Abszisse die Zusammensetzung des Präparates in Mol-% ZnO bzw. Mol-% Fe_2O_3 eingetragen. Auf der Ordinate ist die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) eingetragen, welche von 1 Mol des Oxydgemisches bei $t_2 = 20{,}0°$ sorbiert wird. Das obere Feld bezieht sich auf einen Gleichgewichtsdruck von $p = 60$ mm, das untere Feld auf $p = 2$ mm. Die Zahl, mit welcher jede Kurve bezeichnet ist, gibt die Temperatur $= t_1$ an, bei welcher das Präparat vorbehandelt wurde ($t_1 = 20°$ und 600° ist stark voll, $t_1 = 300°$ und 700° ist schwach voll, $t_1 = 400°$ und 800° ist gestrichelt und $t_1 = 500°$ ist strichpunktiert gezeichnet). Die Werte für 5, 25, 75 und 95 Mol-% ZnO sind in der Tabelle 9, die Werte für 0 Mol-% ZnO der Tabelle 2, diejenigen für 100 Mol-% ZnO der Tabelle 1 und diejenigen für 50 Mol-% ZnO sind der Tabelle 3 entnommen, wobei im letzteren Fall zu berücksichtigen ist, daß die dort aufgenommenen n-Werte zu halbieren sind, um sie der für die vorliegende Abbildung für n gegebenen Definition anzugleichen.

Die Abb. 12 ist in 7 Kolonnen geteilt, welche sich auf verschiedene, im Kopfe einer jeden Kolonne angegebene Mischungsverhältnisse ZnO/Fe_2O_3 beziehen; die erste Kolonne enthält die Angaben für das reine Eisenoxyd, die letzte Kolonne diejenigen für das reine Zinkoxyd. Jede Kolonne ist in 3 Felder geteilt. Allen Feldern gemeinsam ist die Abszissenachse, auf welcher die Vorbehandlungstemperatur des Präparats ($= t_1$) aufgetragen ist. Die beiden oberen Felder enthalten Angaben über die Konstanten der LANGMUIR-schen Gleichung. Die Auswertung erfolgte sowohl in bezug auf die LANGMUIR'schen Konstanten, wie auch auf die Ermittlung der Kapillarvolumina in der gleichen Art, wie in Abschnitt 2 eingehend beschrieben ist. Die oberen Felder enthalten die Angaben über die LANGMUIR'schen Konstanten K_1 (voll ausgezogen) und $\varkappa_1$ (gestrichelt), die mittleren über die LANGMUIR'schen Konstanten K_2 (voll ausgezogen) und $\varkappa_2$ (gestrichelt), die untersten Felder die Größe der Volumina Δn der Kapillaren mit einem Durchmesser von $(2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm (punktiert), $(3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm (voll ausgezogen) und $(5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm (gestrichelt). Alle Daten beziehen sich auf eine solche Substanzmenge, in welcher die Summe der Oxyde = 1 Mol ist, also z. B. 0,5 Mol ZnO + 0,5 Mol Fe_2O_3. Die experimentellen Grundlagen zur Berechnung der Daten für die Gemische mit 5, 25, 75 und 95 Mol-% ZnO sind von GEISLER erhalten worden und in der Tabelle 9 enthalten. Die Daten für die übrigen Kolonnen gründen sich auf die SEDLATSCHEK'schen Messungen.

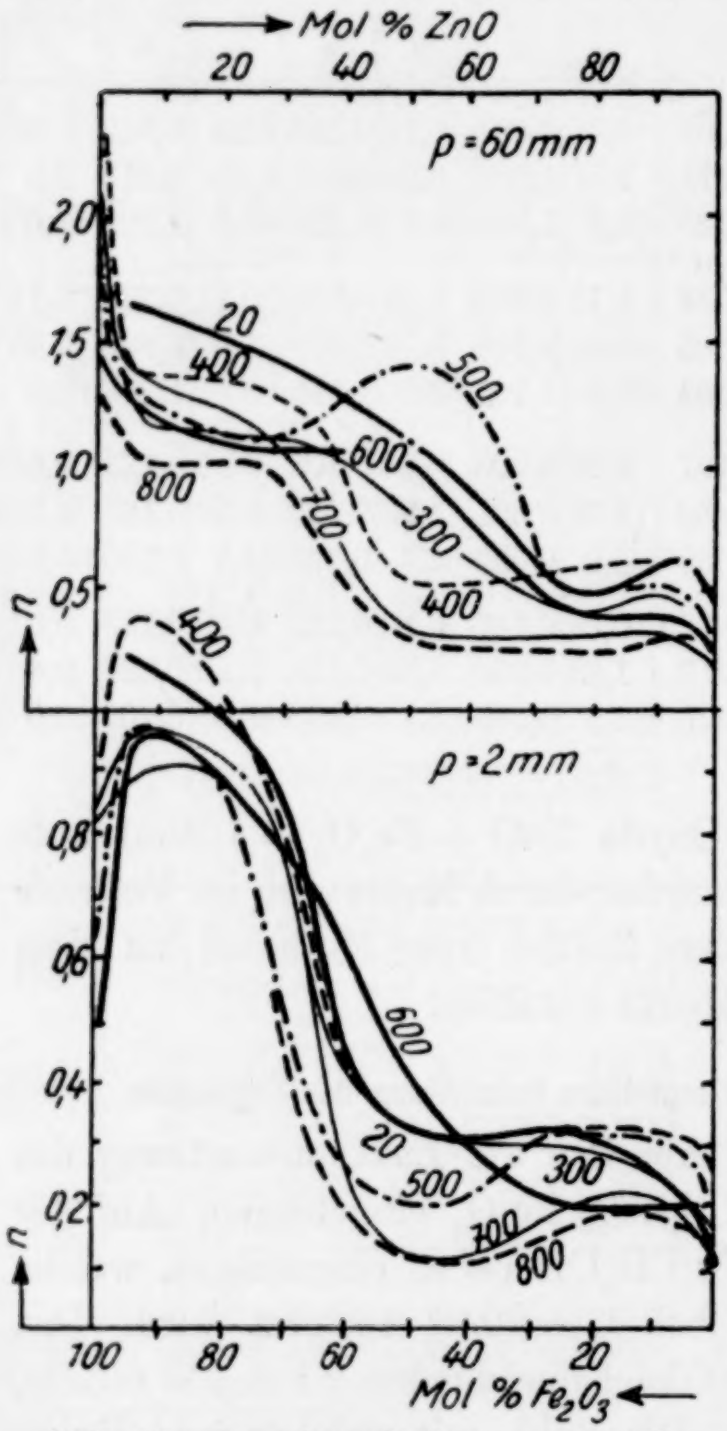

Abb. 11. Sorptions-Isobaren gegenüber CH_3OH-Dampf von verschieden vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschied. Mischungsverhältnis

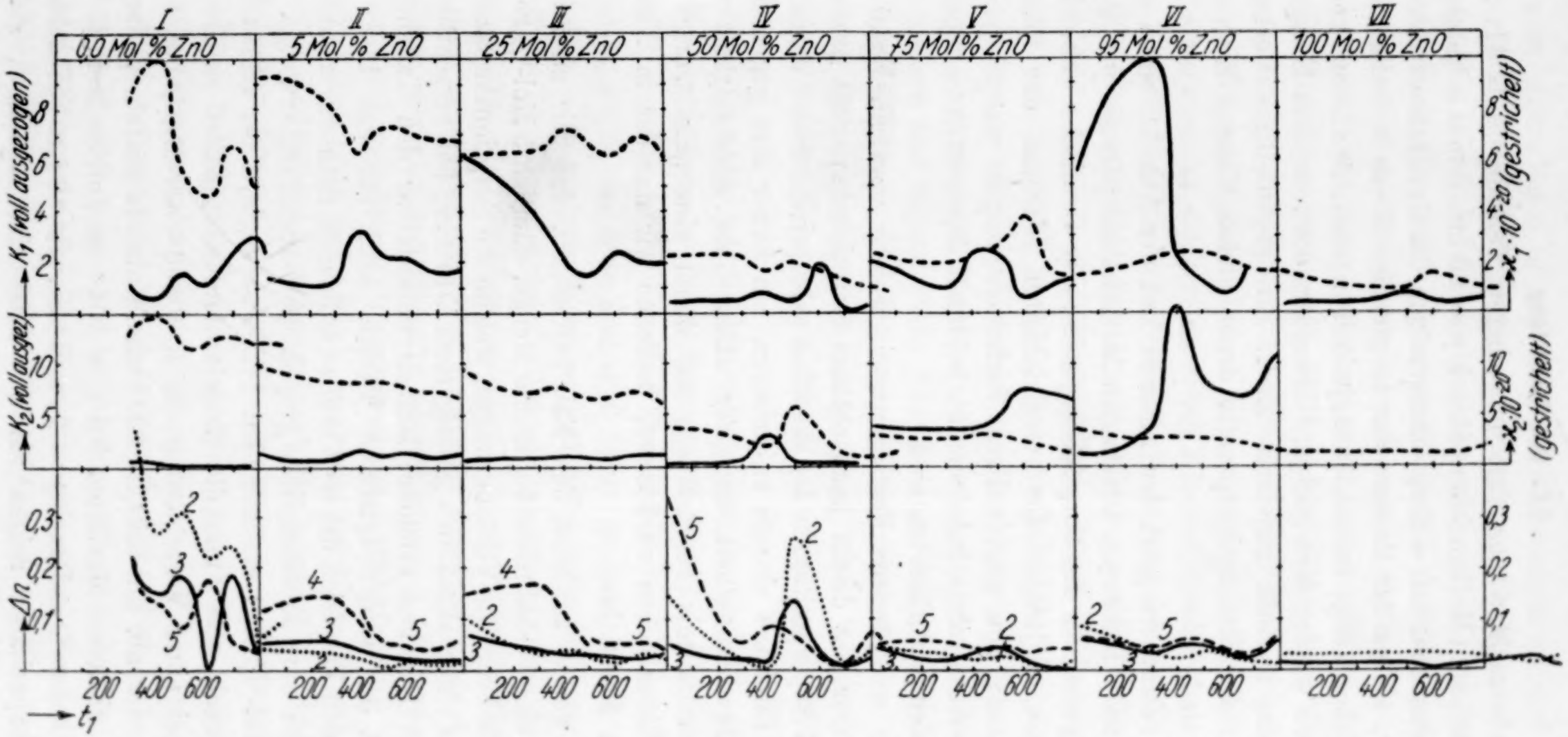

Abb. 12. Rechenwerte aus dem Sorptionsvermögen gegenüber CH_3OH-Dampf von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis

6 E. Die Auswertung

Wir betrachten zunächst den oberen Teil der Abb. 11: Bei einem konstanten Methanoldampfdruck $p = 60$ mm ist im allgemeinen die Sorptionskapazität (= Sorptionsvermögen) der Gemische erheblich geringer, als es der Summe der in gleicher Weise vorbehandelten und in gleicher Menge vorhandenen, jedoch ungemischten Komponenten entsprechen würde; dies gilt ganz besonders dort, wo dem Eisenoxyd kleine Mengen ZnO zugesetzt sind. Ein gegenteiliges Verhalten zeigen nur die Zinkoxydpräparate, denen kleine Mengen Eisenoxyd zugesetzt sind.

Wir betrachten jetzt den unteren Teil der Abb. 11 und stellen folgendes fest: Bei einem konstanten Methanoldampfdruck $p = 2$ mm ist im allgemeinen die Sorptionskapazität der Gemische erheblich höher als diejenige der vergleichbaren Summe der Einzelkomponenten; ein gegenteiliges Verhalten zeigen nur diejenigen Mischungsverhältnisse, bei denen die beiden Komponenten in ungefähr gleicher Menge vorhanden sind.

Diese und andere Feststellungen, welche man an Hand der Abb. 11 über die direkt beobachtbare Sorptionskapazität anstellen kann, sind Superpositionen der Einflüsse sehr verschiedener Variablen. Um ihre Einflüsse einzeln zu erfassen, um ferner ihre gegenseitige funktionelle Bedingtheit und vor allem ihre Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis beschreiben und damit eine „Erklärung“ des Gesamteffektes geben zu können, bedienen wir uns der in Abb. 12 gegebenen Darstellung.

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß wir zu reinem Zinkoxyd eine verhältnismäßig kleine Menge, nämlich 5 Mol-% Eisenoxyd zumischen. Die Veränderungen, welche die Sorptionskapazitäten im Verlauf einer allmählich gesteigerten Erhitzung bei verschiedenen konstanten Drucken erleiden, können unmittelbar den Tabellen 9, bzw. 1, 2, 3 (in der letzteren Tabelle sind für den hier vorzunehmenden Vergleich die n-Werte zu halbieren) entnommen werden, so daß sich eine diesbezügliche graphische Darstellung erübrigt. Bei dem 95 Mol-% ZnO enthaltenden Präparat beginnt bei einem konstanten Druck $p = 2$ mm die Sorptionskapazität sofort zu steigen, erreicht bei einer Vorerhitzung auf $t_1 = 400^\circ$ ein Maximum, sinkt von da wieder ab, um bei $t_1 = 600^\circ$ ein Minimum mit einem darauffolgenden niederen Maximum bei $t_1 = 700^\circ$ zu durchschreiten. Die bei einem konstanten Druck $p = 20$ mm bzw. $p = 60$ mm beobachteten Sorptionskapazitäten zeigen bis $t_1 = 300^\circ$ eine Abnahme, steigen

dann zu einem bei $t_1 = 400^0$ liegenden Maximum an und fallen von dort ohne irgendeinen neuerlichen Wendepunkt gegen die niederen Werte ab. Der Tabelle 6 entnehmen wir, daß dieses Präparat bis einschließlich $t_1 = 500^0$ paramagnetisch ist, daß bei $t_1 = 600^0$ die ersten Anzeichen von Ferromagnetismus auftreten, die dann mit steigender Temperatur rasch zunehmen. Es ist demnach kein Zweifel, daß der Anstieg zwischen $t_1 = 300^0$ und 400^0 ein reiner Oberflächenvorgang ist (die Suszeptibilität ändert sich in diesem Gebiete überhaupt nicht) und daß er ganz so wie wir es aus unseren Erfahrungen an Präparaten im stöchiometrischen Mischungsverhältnis kennen, als erste Oberflächenaktivierung (Periode *b*) anzusprechen ist. Auffallend ist es, daß die zweite Aktivierung, welche zwischen 500^0 und 600^0 zu erwarten wäre, in den Sorptionskapazitäten als kein neuerlicher Anstieg zum Ausdruck kommt. Erst oberhalb 600^0 ist allenfalls ein solcher Anstieg oder eine Verzögerung im Abfall feststellbar. Ähnliche Merkmale gelten auch noch für die Präparate mit 75 Mol-% ZnO. Wir müssen also folgern: Die durch eine Diffusion der Eisenoxydmoleküle in das Zinkoxydgitter hervorgerufene Aktivierung der Oberflächen ist gering, wenn nur eine relativ geringe Menge Eisenoxyd für die Diffusion zur Verfügung steht.

Von Interesse ist die Betrachtung dieses Verhaltens auf Grund der Zerlegung in seine Teilvorgänge, wie sie in der Kolonne VI der Abb. 12 gegeben ist. Schon das Zumischen der kleinen Menge von 5 Mol-% Fe_2O_3 zu dem Zinkoxyd führt zu sehr hohen K_1-Werten (K_1 etwa $= 6$) und ein Erhitzen auf 300^0 steigert diesen Wert bis auf $K_1 = 10$. Derart hohe K_1-Werte sind sonst in dem System nicht beobachtet worden. Der LANGMUIR'schen Deutung entsprechend müssen wir also annehmen, daß die Qualität der bestadsorbierenden Stellen, welche bei Zusatz einer kleinen Eisenoxydmenge schon bei niederen Temperaturen entstehen, ganz ungewöhnlich gut ist, viel besser, als dies irgendwie bei Zusatz größerer Eisenoxydmengen erreicht werden kann. (Vgl. hierzu Abschn. 5 E., letzter Absatz.)

Diese hohe Qualität dieser sorbierenden Stellen „der ersten Art" ist sehr temperaturempfindlich. Eine Steigerung der Temperatur von $t_1 = 300^0$ auf 400^0 bringt einen Abfall der K_1-Werte von $K_1 = 10$ auf etwa $K_1 = 2$, dem dann bei weiterer Temperatursteigerung auch noch ein weiterer Abfall bis $K_1 = 0{,}8$ entspricht. Der zwischen 600^0 und 700^0 einsetzende neuerliche Anstieg könnte mit dem Einsetzen des

Diffusionsvorganges innerhalb des Zinkoxydgitters zusammenhängen: bei einem stöchiometrischen Gemisch herrscht dieser Vorgang schon bei einer etwa um 100° tiefer liegenden Temperatur vor. Immerhin wäre es vorstellbar, daß dort, wo nur kleine Mengen Fe_2O_3 zur Verfügung stehen, unter vergleichbaren Verhältnissen der Hauptanteil dieses Vorganges aus räumlichen Gründen etwas verzögert, also verspätet auftritt. Auf alle Fälle ist das zweite Maximum, das die K_1-Werte erreichen, nicht höher, als es sonst bei den Aktivierungserscheinungen innerhalb dieses Systems beobachtet wird, also etwa $K_1 = 2$.

Die Qualität der sorbierenden Stellen „der zweiten Art" zeigt nach dem Vermischen von 5 Mol-% Fe_2O_3 zu dem Zinkoxyd zunächst keine besondere Güte. Sie ist durch einen in diesem System sehr häufig anzutreffenden Wert $K_2 = 1$ gekennzeichnet. Bei einer allmählichen Temperatursteigerung steigen aber diese Werte an und zeigen dort, wo die Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art einen plötzlichen Abfall erleidet (also zwischen $t_1 = 300°$ und 400°) einen steilen Anstieg zu Werten K_2 = etwa 15, also so hohe Werte, wie sonst in diesem System auch nicht angenähert erhalten werden können. Es hat den Anschein, als ob die hervorragende Qualität, welche zeitlich zuerst die sorbierenden Stellen der ersten Art besitzen, zwischen 300° und 400° auf die sorbierenden Stellen der zweiten Art übergeht und bei diesen dann auch — trotz des oberhalb 400° einsetzenden Absinkens — dauerhafter ist.

Während also der kleine Zusatz von Fe_2O_3 eine spezifische, größenordnungsmäßige Steigerung der Sorptionsqualitäten herbeiführen kann, gilt nicht das gleiche für die Zahl der sorbierenden Stellen; die $\varkappa_1$-Werte sind bei dem Präparat mit 95 Mol-% ZnO kaum wesentlich höher als bei dem reinen Zinkoxyd (vgl. Kolonnen VI und VII der Abb. 12 und auch die $\varkappa_2$-Werte erfahren durch den Zusatz eine Steigerung, die äußersten Falls eine Verdoppelung bedeutet. Auch die Kapillarvolumina zeichnen sich durch keine Anomalie aus.

So bleibt also die Tatsache bestehen und zu erklären, daß kleine Zusätze Qualitätssteigerungen in der Sorptionsfähigkeit bewirken, welche größere Zusätze nicht hervorzubringen vermögen. Eine solche besonders gesteigerte Wirkung kleiner („homöopathischer") Mengen ist ja aus der präparativen Chemie der Katalysatoren reichlich gut bekannt; gerade die letzten schwer zu entfernenden Spuren eines Zusatzes können sowohl in positiver als auch negativer Richtung das eigentliche katalytisch bestimmende Agens sein. Auf Grund unserer Untersuchungen an stöchiometrischen Oxydgemischen gelangten

wir zu der Vorstellung, daß die „erste Aktivierung“ in der Ausbildung einer Oberflächenschicht besteht, die so entsteht, daß Eisenoxydmoleküle auf die Oberfläche der Zinkoxydkristalle wandern. Wahrscheinlich handelt es sich hier nicht einmal um einen monomolekularen Überzug, sondern um eine Wanderung und Bedeckung längs der Kanten, Risse und Fehler der Zinkoxydoberfläche. Die Belagsdichte (Konzentration pro cm^2 Oberfläche oder pro cm Länge bei einer linearen Ausbreitung) der Eisenoxydmoleküle auf der Zinkoxydunterlage wird im Verlaufe dieses Vorganges der Oberflächendiffusion von dem Werte Null gegen höhere Werte ansteigen. Man muß nun wohl annehmen, daß bei niederen Konzentrationen die Eisenoxydmoleküle in einem aktiveren Zustand adsorbiert sind als bei höheren Konzentrationen. Das wäre ein Postulat, das sich zwanglos an die H. S. Taylor'sche [1]) Vorstellung über die „aktivierte“ Adsorption anschließen ließe. Ist die dem Präparat einverleibte Menge Fe_2O_3 gering, so werden auch nach längeren Zeiten diese Oberflächenkonzentrationen gering bleiben und qualitativ hochwertige Sorptionsstellen vorhanden sein. Je größer der Eisenoxydzusatz ist, desto rascher wird diejenige Oberflächenkonzentration der Fe_2O_3-Moleküle erreicht, bei denen sie infolge einer gegenseitigen Einwirkung bereits in ihrer Aktivität nach außen beeinträchtigt wird, ein Vorgang, der schließlich bis zu der von uns als „Desaktivierungsperiode“ bezeichneten Abnahme der gesamten Sorptionskapazität führen kann. Die Menge, welche zur Erzeugung eines wenig konzentrierten, daher qualitativ sehr hochwertig adsorbierenden Belages ausreicht, kann als äußerst minimal angenommen werden.

Die von uns bei einem Zusatz von 5 Mol-% Fe_2O_3 beobachteten extrem hohen Sorptionsqualitäten (Kolonne VI der Abb. 12) sind schon erheblich geringer bei einem Zusatz von 25 Mol-% Fe_2O_3 (Kolonne V) und sinken bei einem Zusatz von 50 Mol-% (Kolonne IV) auf das uns von den stöchiometrischen Gemischen bekannte Maß herab.

Wir haben bisher die Mischungen betrachtet, welche einen Überschuß von Zinkoxyd im Vergleich zu der für die Spinellbildung erforderlichen Zinkoxydmenge enthielten. Wir wollen jetzt zu den Mischungen übergehen, für welche das Gegenteil zutrifft, und zunächst den Fall betrachten, daß zu dem Eisenoxyd eine kleine Menge — nämlich 5 Mol-% — Zinkoxyd zugesetzt wird. Es fällt auf, daß diese kleine Menge ausreicht (verglichen an den Präparaten mit $t_1 = 300°$)

[1]) Vgl. z. B. H. S. Taylor, G. Kistiakovsky u. Flosdorf, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 2200 u. a. O.

das Volumen Δn der Kapillaren mit D. $10^7 = 2 \pm 0{,}5$ cm von 0,656 auf 0,030, also etwa auf den 22. Teil herabzusetzen. Diese Herabsetzung wird zwar um so geringer, je breiter die Kapillaren sind, immerhin erfahren auch die Kapillaren mit D. $10^7 = 3 \pm 0{,}5$ cm eine Herabsetzung des zugänglichen Volumens von 0,225 auf 0,052 (also auf etwa den 4. Teil) und die Kapillaren mit D. $10^7 = 4 \pm 0{,}5$ cm eine Herabsetzung von 0,200 auf 0,140. Wir müssen uns demnach vorstellen, daß auch schon ein kleiner Zusatz von Zinkoxyd namentlich die feineren Kapillaren des Eisenoxyds verstopft und den Zutritt von Methanol behindert[1]). Da die Aufnahme von Methanol in die Kapillaren in erster Reihe die bei höheren Dampfdrucken sorbierte Methanolmenge bestimmt, ist es auch zu verstehen, daß die vom Bodenkörper aufgenommene Methanolmenge bei dem konstanten, relativ hohen Druck $p = 60$ mm rasch absinkt, wenn dem Eisenoxyd eine kleine Menge Zinkoxyd zugesetzt ist. (Vgl. den steilen Abfall der Präparate aller Vorerhitzungstemperaturen in dem oberen Teil der Abb. 11 innerhalb des Abszissenintervalls 0 bis 5 Mol-% ZnO.)

Ein größerer Zusatz — z. B. 25 Mol-% ZnO — ruft an diesen Kapillarvolumina keine weiteren wesentlichen Änderungen mehr hervor (vgl. Abb. 12, untere Felder der Kolonne II und III); die Kapillaren des Eisenoxyds sind maximal verstopft, und ein weiterer Zusatz erhöht diese Verstopfung nicht. Dementsprechend verringert sich die Sorptionskapazität für $p = 60$ mm (vgl. Abb. 11, oberer Teil) in dem Abszissenintervall 5—25 Mol-% ZnO nur wenig, jedenfalls nicht mehr, als der prozentualen Abnahme des Fe_2O_3-Gehaltes entspricht.

Während die Kapillaren des reinen Eisenoxyds im Verlaufe einer allmählichen Erhitzung große und mannigfache Veränderungen erleiden (vgl. Abb. 12, Kolonne I unterstes Feld, wo alle Volumina Δn durch zwei Maxima und zwei Minima hindurchgehen) ist dies nicht mehr der Fall, wenn diese Kapillaren „mit Zinkoxyd verstopft" sind (vgl. Abb. 12, Kolonne II bzw. III unterste Felder, wo ungefähr alle Kapillarvolumina bis etwa $t_1 = 400°$ keine oder eine verhältnismäßig geringe Abnahme zeigen und dann plötzlich auf niedere, im weiteren Verlaufe wieder konstant bleibende Werte absinken).

[1]) Mit Fragen der Abdeckung („Abschirmung") innerhalb von Pulvern befassen sich die Arbeiten von N. J. Kobosev, Acta physicochim. URSS **4** (1936), 829 (Chem. Zbl. **1936** II, 2495); A. Dubrowskaja u. N. J. Kobosev, Ebenda **4** (1936), 841 (Chem. Zbl. **1936** II, 2496); A. Glazunow u. V. Peták, Chem. Listy Vědu Prûmysl **28** (1934), 191 (Chem. Zbl. **1935** I, 1988); O. Kostelitz (83. Mitteilung) Kolloid-Beih. **41** (1934), 58 (Chem. Zbl. **1935** I, 3094).

Einen ähnlichen Abfall, wie ihn die Sorptionskapazitäten bei $p = 60$ mm in den Abszissenbereich 0—5 Mol-% ZnO zeigen (vgl. Abb. 11), haben auch die Sorptionskapazitäten bei $p = 20$ mm (in der Abbildung nicht gezeichnet); hier weisen auch alle Kurven — mit Ausnahme derjenigen von $t_1 = 500$ und 600°, zunächst einen Abfall auf. Da diese Isobare im wesentlichen bestimmt wird durch die sorbierenden Stellen der zweiten Art, so wird man in ähnlicher Weise, wie vorhin von einer Kapillarverstopfung die Rede war, hier eine Blockierung der sorbierenden Stellen zur Erklärung heranziehen müssen. In diesem Zusammenhang sei vor allem darauf hingewiesen (Abb. 12, Kolonnen I, II und III), daß die $\varkappa_2$-Werte durch einen Zusatz von 5 Mol-% ZnO durchschnittlich um mehr als ein Drittel verändert werden und daß sich aber keine nennenswerte weitere Änderung ergibt, wenn der Gehalt auf 25 Mol% ZnO gesteigert wird.

Auffallend ist es, daß die Sorptionskapazitäten bei $p = 2$ mm (Abb. 11, unterer Teil) in dem Abszissenbereich 0—5 Mol-% ZnO für Präparate aller Temperaturvorbehandlungen zunächst einen steilen Anstieg haben. Bei diesen Kurven sind maßgebend die sorbierenden Stellen der ersten Art. Aus der Abb. 12 (Kolonne I und II) sieht man, daß ihre Zahl ($\varkappa_1$) sehr schwankt und daß ihre Güte (K_1) bei den Präparaten mit 5 Mol-% ZnO durchschnittlich wesentlich besser ist als bei reinem Eisenoxyd. Auch hier sind es die sorbierenden Stellen erster Art, die in gemischten Phasen in besserer Güte als bei den Einzelkomponenten auftreten können.

Schließlich sei noch auf die allgemeine Gesetzmäßigkeit hingewiesen, derzufolge die Zahl der sorbierenden Stellen zweiter Art ($\varkappa_2$) durchschnittlich symbat dem Molprozentgehalt an Zinkoxyd abnimmt.

7. Die katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall von Zinkoxyd/Eisenoxyd-Gemischen im variablen Mischungsverhältnis

Versuche von Otto Schneider

7 A. Die untersuchten Präparate

Die nachfolgend mitgeteilten Messungen sind ausgeführt worden an den Präparaten-Reihen ZnO/Fe_2O_3 VI—IX ($y/100$-y, $t_1 = x$, Geisleb), für welche die Angaben im Abschnitt 5 aufgenommen sind (vgl. auch Abschn. 6 A.).

Die nachfolgend im Abschnitt C. mitgeteilten, an den Präparaten mit dem Mischungsverhältnis $1\,ZnO : 1\,Fe_2O_3$ ausgeführten Untersuchungen wurden an

Präparaten der Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 IV (50/50, $t_1 = x$, OWESNY) vorgenommen (vgl. Abschn. 3 A.).

Für die Untersuchungen mit reinem Eisenoxyd wurde eine Präparaten-Reihe Fe_2O_3 III (0/100, $t_1 = x$, SCHNEIDER) verwendet, welche gleich ist der Präparaten-Reihe Fe_2O_3 I (0/100, $t_1 = x$, SEDLATSCHEK) (vgl. Abschn. 2 A.).

7 B. Die Anordnung zur Messung der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickstoffoxydulzerfall

war die gleiche, wie sie im Abschnitt 3 B. beschrieben ist. Im nachfolgenden werden noch einige ergänzende Erfahrungen mitgeteilt, wie sie sich im Verlaufe der SCHNEIDER'schen Untersuchungen ergeben haben.

Das Katalysatorrohr und der Katalysator: Das Katalysatorrohr bestand aus Duranglas; es hatte eine Länge von 45 cm und eine lichte Weite von 0,9 cm. Die Einwaage erfolgte in ein kleines Kölbchen mit langem Hals; aus einem solchen Gefäß wär es möglich, die Einwaage vollständig auf die im Katalysatorrohr befindliche horizontale Unterlage zu bringen, ohne daß ein Verstäuben gegen die Wandungen des Katalysatorrohres eintrat. Durch leichtes Klopfen des Katalysatorrohres mit einem Gummihammer wurde das eingeschüttete Pulver zu einer regelmäßigen Lagerung gebracht.

Die Temperatur des Katalysatorofens. Namentlich bei denjenigen Präparaten, welche bei einer niedrigeren Temperatur hergestellt wurden, als es die Temperaturen der katalytischen Versuche sind, wird die katalytische Fähigkeit nicht nur von der Versuchstemperatur, sondern auch von der Versuchsdauer abhängen; das ist selbstverständlich, da unter solchen Umständen Veränderungen des Präparates vor sich gehen. Um nicht nur zu qualitativ vergleichbaren Werten zu gelangen, war es erwünscht, zwischen Temperaturanstieg und Versuchsdauer stets die gleiche Relation einzuhalten. Es wurde daher bei den später ausgeführten Versuchen die folgende Arbeitsweise streng eingehalten. Nachdem durch die angeheizte Apparatur zwecks Verdrängung der Luft das Stickoxydulgas während 1 Stunde hindurchgeleitet worden war, wurde der Ofen auf die stets gleiche niedrigste Versuchstemperatur angeheizt, dann während 10 Minuten auf dieser Temperatur belassen und hierauf wurden die Messungen in der Dauer von weiteren 10 Minuten durchgeführt. Hierauf wurde durch Veränderung des Kurbelwiderstandes der Anstieg der Ofentemperatur um etwa 20° bewirkt, ein Vorgang, der so geleitet wurde, daß die nächsthöhere Temperatur in 20 Minuten erreicht war; die Konstanthaltung dieser neuerlichen Temperatur und die Ausführung der Messungen erfolgte stets in der gleichen Weise wie bei den vorangehenden Temperaturen.

Die Veränderung der Lagerung des Katalysators im Verlauf eines Versuches. Abgesehen von den eben besprochenen Alterungserscheinungan kann es — vielfach durch diese bedingt — zur Bildung von Gaskanälen und vielleicht auch zu anderen Veränderungen in der Lagerung des Katalysators während des Katalysenversuches kommen. Solche Erscheinungen sind von Einfluß auf den beobachteten katalytischen Wirkungsgrad; sie wurden ausgeschaltet, indem vor jeder Messung durch ein gleichmäßiges Klopfen des

herausragenden Teiles des Katalysatorrohres mit einem Gummihammer für Homogenisiernng des Katalysators gesorgt wurde. Der hier interessierende Vergleich zwischen dem Verhalten verschiedener Präparate kann auch dann nur unabhängig von allen unerwünschten Einflüssen vorgenommen werden, wenn man nicht die katalytischen Wirksamkeiten selbst zum Vergleich heranzieht sondern deren Temperaturgradienten, wie er in der Größe der „Aktivierungswärme" zum Ausdruck kommt.

Die Sperrflüssigkeit in der Gasbürette. Als Sperrflüssigkeiten wurden geprüft: Tetralin, Glyzerin, hochsiedendes reinstes Petroleum und Quecksilber. Alle diese Flüssigkeiten konnten nicht vollständig befriedigen, insbesondere hat sich auch das Quecksilber wegen seines hohen spezifischen Gewichtes für unsere Auffangsvorrichtung nicht bewährt. Wir haben als Sperrflüssigkeit eine gesättigte wäßrige Kochsalzlösung verwendet. Ein Nachteil dieser Flüssigkeit ist es, daß das Stickoxydul in ihr merklich löslich ist[1]). Diese Fehlerquelle wird jedoch dadurch weitgehend beseitigt, daß die Sperrflüssigkeit vor ihrem Gebrauch bei 20° mit Stickoxydul von Atmosphärendruck gesättigt wird. Da sich der Partialdruck des Stickoxyduls bei dem zu messenden Gase nur sehr wenig von 1 Atmosphäre unterscheidet, da seine Berührungsfläche mit der Sperrflüssigkeit nur sehr klein ist, und da die Dauer einer Messung nur wenige Minuten beträgt, so fällt der durch die Löslichkeit des Stickoxyduls bedingte Fehler nicht ins Gewicht. Wir können die Genauigkeit derjenigen Messungen, bei denen α etwa 10% beträgt, mit $\pm 0{,}1$% angeben. Diejenigen Messungen, bei denen α aber kleiner als 1% ist, sind unzuverlässig.

7 C. Die Ergebnisse der Messungen der katalytischen Fähigkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall an den Präparaten mit einem variablen Mischungsverhältnis

Für alle nachfolgend mitgeteilten Ergebnisse beträgt die Einwaage 0,008297 Mole des Oxydgemisches, also ebensoviel wie bei den hier zum Vergleich herangezogenen Versuchen von Owesny (Abschn. 3). Die Einwaagen betrugen demnach bei den Versuchen mit:

0	Mol-%	ZnO	+ 100	Mol-%	Fe_2O_3	. . . . .	1,325 g
5	„	„	+ 95	„	„	. . . . .	1,2924 g
25	„	„	+ 75	„	„	. . . . .	1,1626 g
50	„	„	+ 50	„	„	. . . . .	1,0000 g
75	„	„	+ 25	„	„	. . . . .	0,8376 g
95	„	„	+ 5	„	„	. . . . .	0,7076 g
100	„	„	+ 0	„	„	. . . . .	0,6753 g

Die Höhe (Länge) der Katalysatorschicht kann in jedem einzelnen Fall aus dieser Einwaage, dem lichten Querschnitt des Rohres (= 0,64 cm²) und den von Kittel (Abschn. 5) gemessenen Schüttgewichten ϱ berechnet werden.

---

[1]) Über die Löslichkeit des Stickoxyduls in Salzlösungen vgl. die Arbeiten von Gordon, Z. physik. Chem. **18** (1895), 1; Roth, ebenda **24** (1897), 114; Geffeken, ebenda **49** (1904), 257; ferner über die Diffussion des Stickoxyduls in Wasser: G. Hüfner, Liebigs Ann. Chem. **60** (1897), 134.

In den Tabellen 11, 12, 13 und 14 sind diejenigen Versuchsergebnisse, welche in analoger Weise erhalten wurden, wie diejenigen, welche im Abschn. 3, Tabelle 5 für die Gemische 50 Mol-% ZnO + 50 Mol-% Fe_2O_3 niedergelegt sind, enthalten. Es bezieht sich die Tabelle 11 auf die Präparate mit 5 Mol-% ZnO, die Tabelle 12 auf diejenigen mit 25 Mol-% ZnO, die Tabelle 13 auf diejenigen mit 75 Mol-% ZnO und die Tabelle 14 auf diejenigen mit 95 Mol-% ZnO. Es sind somit in diesen Tabellen für die bei den verschiedenen Temperaturen $= t_1$ hergestellten Präparate die prozentualen Anteile ($= \alpha$) des Zerfalles angegeben, welche das Präparat in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Anordnung bei den Temperaturen t_2 an Stickoxydul bewirkte. Da für die Beurteilung der Alterungsvorgänge im Katalysator auch der zeitliche Ablauf von Interesse ist, ist für jede Versuchsreihe auch die Zeit ($= \tau_2$ Stunden und Minuten) angegeben, welche seit dem Beginn der Versuchsreihe verstrich.

Tabelle 11

Der Zersetzungsgrad α, welchen die bei der Temperatur t_1 hergestellten Präparate mit 5 Mol-% ZnO + 95 Mol-% Fe_2O_3 bei der Temperatur t_2 an Stickoxydul bewirken

τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α
$t_1 = 300°$ C			**$t_1 = 500°$ C**			**$t_1 = 700°$ C**		
35′	496	1,8	40′	480	0,4	15′	470	0,0
1h13	515	1,0	1h30	515	4,8	1h45	500	0,8
1 55	539	0,6	2 40	548	10,5	2 35	530	2,4
3 05	550	13,1	3 25	560	13,3	3 35	550	7,2
3 45	570	16,2	4 20	581	20,2	4 20	570	11,3
4 30	590	22,2	5 00	600	23,4	5 00	590	16,6
5 20	630	34,3	5 45	620	29,4	5 45	608	20,6
6 10	579	9,0	6 35	640	35,5	6 35	638	31,6
7 20	489	0,0	7 20	570	6,5	7 35	593	10,5
			8 00	548	2,0	8 15	590	10,1
$t_1 = 400°$ C			9 00	512	0,0	9 05	571	5,8
15′	470	0,4				10 05	508	0,5
1h05	505	1,3	**$t_1 = 600°$ C**					
1 40	530	7,7	45′	453	0,5	**$t_1 = 800°$ C**		
2 35	551	10,2	1h15	475	1,3	35′	516	1,7
3 35	565	13,0	2 10	511	1,7	1h30	536	4,6
4 15	579	18,7	3 10	532	3,3	2 15	551	7,0
5 15	600	28,0	4 00	553	5,4	3 15	571	9,0
6 05	623	34,5	5 00	581	12,6	4 10	602	14,7
7 10	640	35,2	5 50	611	23,5	5 20	615	16,5
8 15	610	19,9	6 35	640	31,9	6 25	630	18,3
9 00	560	5,7	7 35	586	6,5	7 30	595	8,2
9 45	510	0,0	8 25	543	0,1	8 20	570	4,6
			9 25	486	0,0	9 10	550	2,2
						9 45	517	0,9

Tabelle 12

Der Zersetzungsgrad α, welchen die bei der Temperatur t_1 hergestellten Präparate mit 25 Mol-% ZnO + 75 Mol-% Fe_2O_3 bei der Temperatur t_2 an Stickoxydul bewirken

τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α
t_1 = 300° C			t_1 = 500° C			t_1 = 700° C		
15′	500	0,8	15′	501	0,6	15′	502	0,8
55	519	3,6	55	521	2,6	55	520	1,6
1h35	546	5,0	1h35	545	3,8	1h35	540	2,2
2 15	562	7,6	2 15	568	4,2	2 15	560	3,0
2 55	579	9,2	2 55	582	6,2	2 55	570	3,0
3 35	600	9,8	3 35	601	9,2	3 40	589	4,4
4 15	620	12,4	4 15	620	12,2	4 25	609	5,6
4 55	559	1,6	5 00	576	2,4	5 15	630	9,6
t_1 = 400° C			5 40	530	1,8	5 55	600	4,2
15′	500	0,2	t_1 = 600° C			6 35	555	0,8
55	520	0,2	15′	500	1,4	7 30	490	0,4
1h35	540	2,8	55	512	1,6	t_1 = 800° C		
2 15	558	2,2	1h35	530	2,0	15′	507	0,8
2 55	575	3,0	2 20	549	2,4	55	522	1,2
3 35	600	13,2	3 00	569	2,8	1h35	541	2,0
4 15	620	17,2	3 40	591	4,8	2 16	561	2,3
5 00	560	3,6	4 20	621	11,1	2 58	581	4,0
			5 00	642	19,0	3 39	601	4,7
			5 40	600	5,1	4 23	621	8,7
			6 20	562	1,2	5 03	641	17,2
			6 50	503	0,6	5 43	601	3,2
						6 23	580	0,8
						7 08	500	0,0

Tabelle 13

Der Zersetzungsgrad α, welchen die bei der Temperatur t_1 hergestellten Präparate mit 75 Mol-% ZnO + 25 Mol-% Fe_2O_3 bei der Temperatur t_2 an Stickoxydul bewirken

τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α
t_1 = 300° C			t_1 = 500° C			t_1 = 700° C		
15′	500	2,6	15′	500	0,0	15′	512	0,0
55	521	3,6	55	520	3,0	55	545	0,8
1h35	540	4,1	1h35	541	2,7	1h35	561	1,2
2 15	560	6,1	2 15	562	1,8	2 15	583	1,4
2 55	573	8,7	2 55	581	6,4	2 55	601	2,0
3 35	599	11,0	3 35	600	5,7	3 35	630	(1,4)
4 15	619	12,0	4 15	619	4,4	t_1 = 800° C		
4 55	556	1,6	4 55	631	6,0	15′	510	Beträge innerh. d. Fehlergrenzen
t_1 = 400° C			5 47	570		55	535	
15′	500	0,0	t_1 = 600° C			1h35	550	
55	521	1,0	15′	520	1,0	2 20	571	
1h35	543	1,4	56	540	1,0	3 00	592	
2 15	560	0,6	1h35	560	1,2	3 40	610	
2 55	573	8,8	2 18	581	1,6	4 20	630	1,4
3 35	590	11,2	3 00	601	2,4			
4 15	601	9,4	3 40	630	4,8			
4 55	619	9,4						
5 35	630	9,3						
6 20	560	3,4						

Tabelle 14

Der Zersetzungsgrad α, welchen die bei der Temperatur t_1 hergestellten Präparate mit 95 Mol-% ZnO + 5 Mol-% Fe_2O_3 bei der Temperatur t_2 an Stickoxydul bewirken

τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α	τ_2	t_2	α
$t_1 = 300°$ C			$t_1 = 500°$ C			$t_1 = 700°$ C		
15′	502	4,0	15′	503	1,0	15′	520	Beträge innerhalb d. Fehlergr.
55	521	3,2	55	530	0,8	55	545	
1h35	540	4,2	1h35	556	2,0	1h35	565	
2 15	562	6,4	2 15	582	2,4	2 15	590	
2 55	581	7,8	3 35	620	2,8	2 55	620	0,9
3 30	604	12,0	4 20	647	5,3	3 35	635	0,9
4 10	620	13,9						
4 53	561	1,2	$t_1 = 600°$ C			$t_1 = 800°$ C		
			15′	500	(0,6)	15′	550	0,0
$t_1 = 400°$ C			55	520	(1,0)	55	558	0,0
15′	508	0,7	1h35	545	0,4	2h00	605	0,5
55	525	0,0	2 15	578	0,4	2 40	641	0,5
1h35	539	0,3	3 10	625	3,6			
2 15	559	0,3	3 50	635	4,4			
2 55	572	0,7						
3 35	591	1,5						
4 15	611	2,7						
4 55	630	3,5						

Es wurde ferner mit den Präparaten der gleichen Reihe eine Anzahl von Versuchsreihen ausgeführt, bei denen die Temperatur des Katalysatorofens ($= t_2$) konstant gehalten wurde. Auf diese Weise wurden die zeitlichen Veränderungen von katalytischen Fähig-

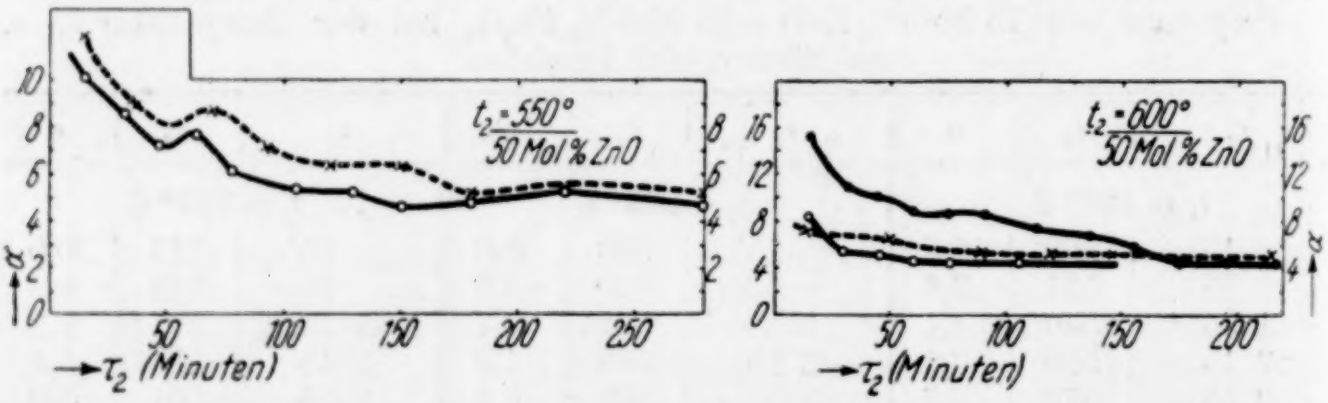

Abb. 13. In beiden Teilen stellt die gestrichelte und die untere voll ausgezogene Kurve die Ergebnisse zweier Parallelversuche dar. Im rechten Teil stellt die voll ausgezogene Kurve die an einem nicht vorerhitzten Präparat erhaltenen Ergebnisse dar

keiten ($= \alpha$) mit der Zeit ($= \tau_2$) bei konstanter Temperatur ($= t_2$) verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abb. 13 und 14 dargestellt.

In den Abb. 13 und 14 ist überall auf der Abszissenachse die Zeit ($= \tau_2$ Minuten) aufgetragen, welche von dem Zeitpunkt verstrich, seit dem der Katalysator in den auf die Temperatur t_2 vorerhitzten

Ofen gesenkt wurde, und auf die Ordinatenachse der in der gleichen Weise wie für die Tabellen 11 bis 14 definierte und unter den gleichen Umständen beobachtete katalytische Wirkungsgrad α aufgetragen. Die linken Teile dieser Abbildungen beziehen sich auf eine konstante Temperatur des Katalysenofens $= t_2 = 550^0$ C; für diese Versuche wurden immer nur Präparate benutzt, welche nach ihrer Vermischung gar keine weitere Temperaturvorbehandlung mitgemacht haben, also für welche $t_1 = 20^0$ ist. Die rechten Teile dieser Abbildungen beziehen sich auf eine konstante Temperatur des Katalysenofens $= t_2 = 600^0$; für die daselbst dargestellten Versuchsreihen wurden (insofern im nachfolgenden keine gegenteilige Angabe gemacht ist) immer diejenigen Präparate verwendet, welche

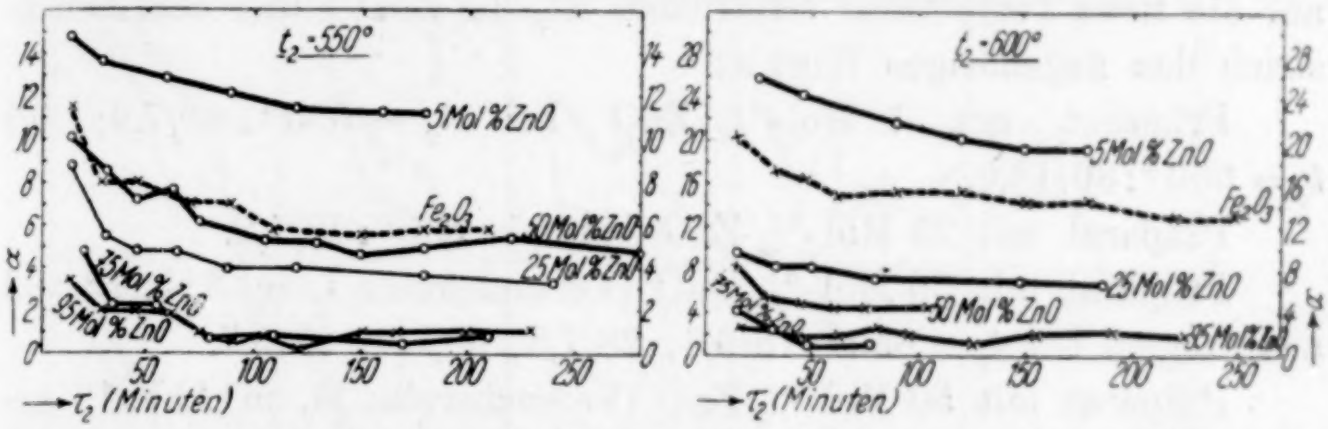

Abb. 14. Die Veränderungen des katalytischen Wirkungsgrades von Präparaten von verschiedenem Mischungsverhältnis mit der Zeit bei konstanter Temperatur

nach Beendigung der bei $t_2 = 550^0$ ausgeführten Versuchsreihen resultierten; die Dauer dieser letzten Versuche ist durch den letzten (in dem Feld $t_2 = 550^0$) eingezeichneten Punkt gegeben; die Einwaage war (insofern im nachfolgenden keine gegenteilige Angabe gemacht ist) immer so groß wie bei den in den Tabellen 11 bis 14 mitgeteilten Versuchen, also die Summe der Oxyde $ZnO + Fe_2O_3$ betrug 0,008297 Mole.

In Abb. 13 werden zunächst Angaben über die Reproduzierbarkeit der katalytischen Versuchsreihen gemacht. Hier wurde überall das Präparat mit 50 Mol-% ZnO + 50 Mol-% Fe_2O_3 verwendet. In beiden Teilen entstammt die gestrichelte und die darunterliegende voll ausgezogene Kurve den Ergebnissen zweier unabhängig voneinander ausgeführter Parallelversuche. Die obere voll ausgezogene Kurve des rechten Teiles bezieht sich — im Gegensatz zu allen übrigen bei 600° ausgeführten Versuchen — auf ein Präparat, welches vorher keinen katalytischen Versuch bei 550° mitgemacht hat.

Die Abb. 14 bringt die Ergebnisse, welche an den Präparaten mit 5, 25, 50, 75 und 95 Mol-% ZnO gewonnen wurden. Außerdem

ist hier auch noch die Kurve gestrichelt eingezeichnet, welche sich auf reines (also unvermischtes) Fe_2O_3 bezieht, wobei — im Gegensatz zu allen übrigen Versuchsreihen — die Einwaage nur 0,004148 Mole Fe_2O_3 betrug, also soviel Eisenoxyd, als in der Einwaage mit 50 Mol-% ZnO enthalten war. Eine Angabe über reines ZnO erübrigt sich, da unter den hier eingehaltenen Verhältnissen nirgends eine katalytische Wirksamkeit desselben nachgewiesen werden konnte.

Nachdem die in Abb. 14 für $t_2 = 600^0$ angegebenen Versuchsreihen beendet waren, wurden mit den dabei resultierenden Präparaten noch einige weitere Versuche mit den nachfolgend in der chronologischen Reihenfolge geordneten Ergebnissen ausgeführt. (Die Zahl vor dem Bruchstrich gibt die Zeit τ_2 an, welche seit der Erhitzung auf die neue Temperatur verstrichen ist, die Zahl hinter dem Bruchstrich den zugehörigen Wert α:

Präparat mit 5 Mol-% ZnO bei $t_2 = 550^0$: 40/7,9; bei $t_2 = 600^0$: 80/18,0.

Präparat mit 25 Mol-% ZnO bei $t_2 = 550^0$: 40/1,2.

Präparat mit 50 Mol-% ZnO (Versuchsreihe I, in Abb. 13 voll ausgezogen) bei $t_2 = 650^0$: 15/9,3, 28/7,3, 50/6,1, 68/5,7.

Präparat mit 50 Mol-% ZnO (Versuchsreihe II, in Abb. 13 gestrichelt): bei $t_2 = 550^0$: 60/3,5.

Präparat mit 75 Mol-% ZnO: bei 550^0: 45/0,4.

Reines Fe_2O_3 (Einwaage 0,004149 Mole Fe_2O_3) bei 550^0: 60/4,6.

7 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

Aus den in den Tabellen 11—14 aufgenommenen Ergebnissen sind einige Rechenwerte abgeleitet und in den Abb. 15 und 16 dargestellt worden. Für Vergleichszwecke sind in den gleichen Abbildungen einige Kurven aufgenommen worden, wie sie sich aus den Beobachtungen von Geisler, Owesny und Sedlatschek ergeben.

Die Abb. 15 ist in 5 Kolonnen geteilt, wobei sich die einzelnen Kolonnen der Reihe nach von links nach rechts auf Präparate mit 5, 25, 50, 75 und 95 Mol-% ZnO beziehen. Der mittleren Kolonne (also derjenigen mit 50 Mol-% ZnO) liegen die Messungen von Owesny (Abschn. 3) zugrunde; es darf hierbei nicht übersehen werden, daß die Messungen von Owesny an der Präparaten-Reihe ZnO/Fe_2O_3 IV, diejenigen von Schneider hingegen an den Präparaten-Reihen ZnO/Fe_2O_3 VI—IX vorgenommen wurden, so daß also die Ergebnisse dieser beiden Beobachter nur mit Vorsicht verglichen werden dürfen. Die Abb. 15 ist ferner in 6 Reihen geteilt, wobei sich jede Reihe auf Präparate der gleichen, auf der

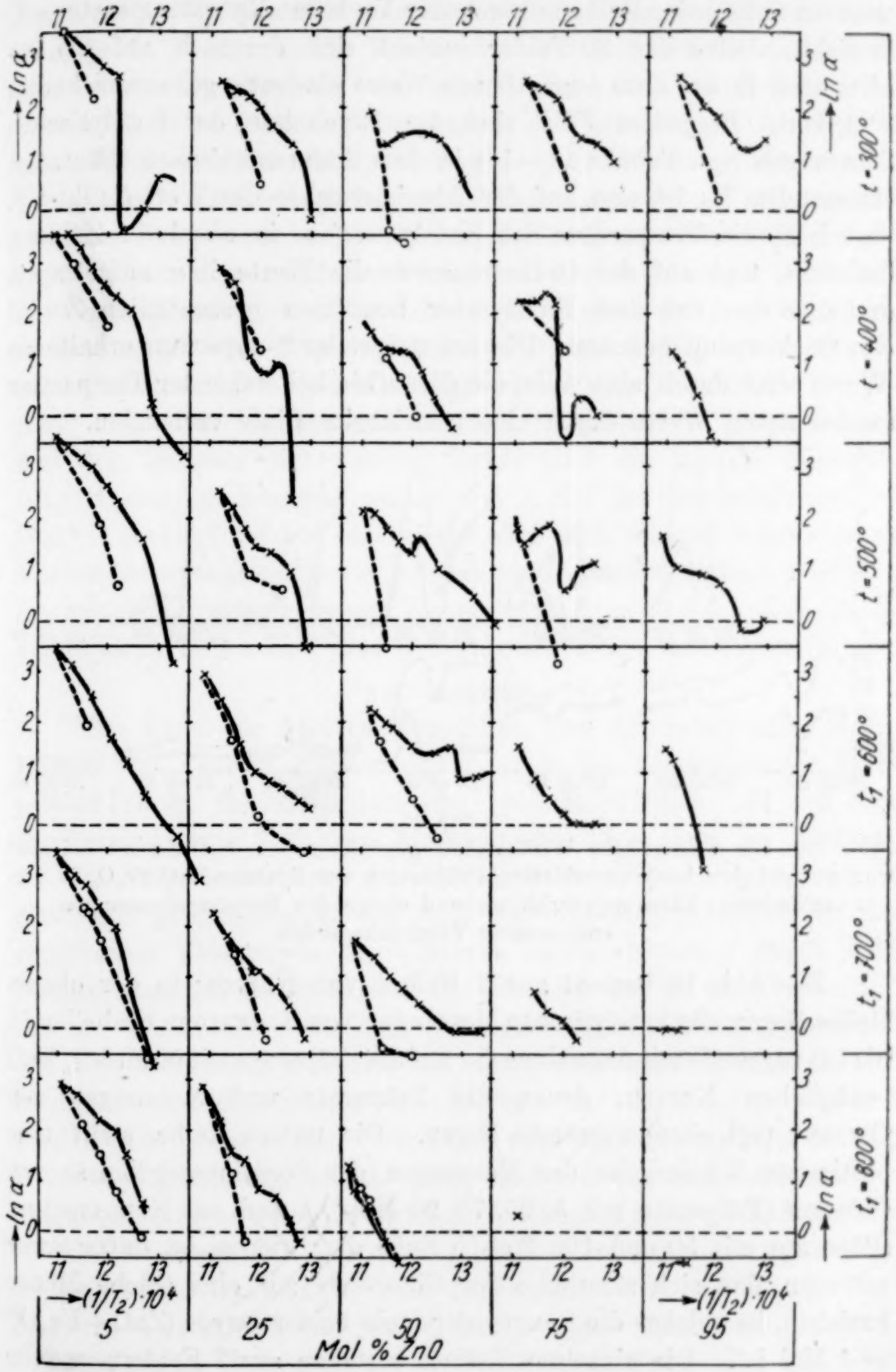

Abb. 15. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem N_2O-Zerfall bei verschiedenen Temperaturen von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis

rechten Seite jeder Reihe angegebenen Vorbehandlungstemperatur $= t_1$ bezieht. Jedes der 30 Felder bezieht sich demnach auf ein bestimmtes, in der eben angegebenen Weise eindeutig gekennzeichnetes Präparat. In jedem Feld sind die Ergebnisse der katalytischen Messungen (vgl. Tabelle 11—14) in dem ARRHENIUS'schen Diagramm dargestellt. Es ist also auf der Abszissenachse der Wert $(1/T_2)\cdot 10^4$, wobei T_2 die Temperatur des Katalysenofens in absoluter Zählung bedeutet, und auf der Ordinatenachse die Werte $\ln \alpha$ aufgetragen, wobei α den von dem Katalysator bewirkten prozentualen Zerfall des Stickoxyduls bedeutet. Die bei steigender Temperatur erhaltenen Werte sind durch eine volle, die daraufhin bei sinkender Temperatur beobachteten Werte durch eine gestrichelte Linie verbunden.

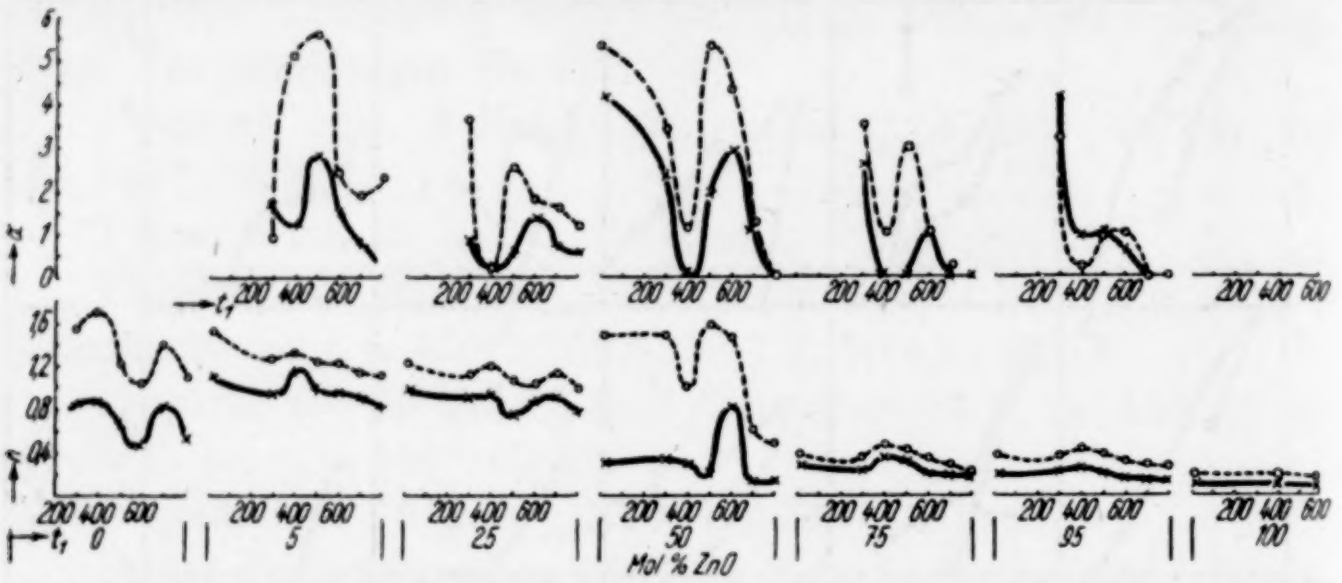

Abb. 16. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem N_2O-Zerfall bei 500° von verschieden hoch vorerhitzten Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis und einige den Sorptionsmessungen entnommene Vergleichsgrößen

Die Abb. 16 besteht aus 2 Reihen von Kurven; in der oberen Reihe liegen die katalytischen Messungen von SCHNEIDER (Tabellen 11 bis 14) zugrunde mit Ausnahme der auf die Präparate mit 50 Mol-% ZnO bezüglichen Kurven, denen die Präparate und Messungen von OWESNY (vgl. oben) zugrunde liegen. Die untere Reihe stellt eine bestimmte Wiedergabe der Messungen der Sorptionsergebnisse von GEISLER (Präparate mit 5, 25, 75, 95 Mol-%) und von SEDLATSCHEK (Päparate mit 50 und 100 Mol-% ZnO) dar; hierbei ist dafür Sorge getragen, daß sich sämtliche Sorptionswerte auf eine solche Menge beziehen, in welcher die Summe der Mole beider Oxyde $(ZnO + Fe_2O_3) = 1$ Mol ist. Die einzelnen Reihen bestehen aus 7 Feldern, welche sich, von links nach rechts gezählt, auf Präparate mit 0 (= reines Fe_2O_3), 5, 25, 50, 75, 95 und 100 (= reines ZnO) Mol-% ZnO beziehen. In Ermangelung zum Vergleiche geeigneter Versuche ist

das erste und letzte Feld der oberen Reihe leer. Auf der Abszisse eines jeden Feldes ist die Temperatur $= t_1$ aufgetragen, auf welche das untersuchte Präparat vorbehandelt war. Auf der Ordinate der oberen Reihe sind die α-Werte stark voll eingetragen, welche bei einer Temperatur des Katalysenofens $= t_2 = 500^0$ beobachtet wurden. Diese relativ niedrige, gleich zu Beginn einer jeden Versuchsreihe erreichte Temperatur wurde in der Hoffnung gewählt, daß hier die im Katalysenofen stattfindenden Alterungen noch gering sind und die Beobachtungen angenähert den Eigenschaften des ursprünglichen, in den katalytischen Ofen eingeführten Präparates entsprechen. Für gewisse Orientierungen wurden in die gleichen Felder auch die der Temperatur $= t_2 = 520^0$ entsprechenden Kurven gestrichelt eingezeichnet. Auf der Ordinate der unteren Reihe sind die Anzahl Millimole $CH_3OH\,(= n)$ eingetragen, welche von 1 Mol des Oxydgemisches bei 20,0° C sorbiert werden; hierbei beziehen sich die voll ausgezogenen Kurven auf einen Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes $= p = 2$ mm, die gestrichelt ausgezogenen Kurven auf $p = 20$ mm. Die Daten der unteren Reihe sind also den Tabellen 1, 2, 3 und 9 entnommen.

7 E. Auswertung

Man kann der Abb. 14 entnehmen, daß die katalytische Wirksamkeit des reinen Eisenoxyds, wenn sie bei konstanter Temperatur $(= t_2)$ des Katalysenofens beobachtet wird, mit der Zeit durch mindestens 2 Maxima hindurchgeht. Dies steht im Einklang mit den Sorptionsisobaren der Abb. 3, Feld *b* (Abschn. 2), aus denen gleichfalls geschlossen werden muß, daß das Sorptionsvermögen des gepulverten Eisenoxyds im Verlaufe seiner Alterung durch zwei Sorptionsmaxima hindurchgeht. Im Hinblick auf die im Abschn. 3 E. betonte Parallelität zwischen der katalytischen Wirksamkeit und den best sorbierenden Stellen sei auch hier auf die Maxima aufmerksam gemacht, welche die Kurven für K_1 bzw. $\varkappa_1$ (Abb. 3, Feld *e* bzw. *g*) aufweisen. Von den von uns untersuchten reinen Zinkoxydpräparaten konnte unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nirgends eine katalytische Wirksamkeit festgestellt werden.

Wir betrachten jetzt die Abb. 16: Bei den Präparaten, welche das Zinkoxyd und Eisenoxyd im molaren Verhältnis enthalten (50 Mol-% ZnO), und allen denjenigen, welche einen Überschuß von Fe_2O_3 enthalten (also alle Präparate mit weniger als 50 Mol-% ZnO), ist der Verlauf der die katalytische Wirksamkeit kennzeichnenden Kurven (obere Reihe, voll ausgezogene Kurven) im allgemeinen symbat mit

den die Adsorptionsfähigkeiten kennzeichnenden Kurven (untere Reihe, soweit die besser absorbierenden Stellen in Betracht gezogen werden sollen, ist auch hier die voll ausgezogene Kurve zum Vergleich heranzuziehen).

Soweit würde man also auf eine gemeinsame Ursache der sorptiven und der katalytischen Fähigkeiten schließen können, oder aber, wenn hier schon zwei verschiedene Ursachen vorliegen, dann wäre eine einfache Relation zwischen diesen anzunehmen.

Andererseits ergibt der Vergleich der in der Abb. 16 in beiden Reihen dargestellten Kurven, daß die oben als „symbat" bezeichnete Übereinstimmung in manchen Fällen grundlegend durchbrochen ist. In dieser Beziehung sei auf folgende Abweichungen hingewiesen.

a) Auch bei den Präparaten mit 50 Mol-% ZnO und weniger liegen die Maxima und Minima in den beiden Kurvenreihen nicht genau bei den gleichen Temperaturen. Da die durch die obere Reihe erfaßten Zustände nicht streng mit denen durch die untere Reihe erfaßten übereinstimmen müssen, so wären diese geringfügigen Abweichungen nicht zu schwerwiegend zu bewerten, es würde aber dem H. S. Taylor'schen Vorstellungskreis entsprechen, demzufolge die sorbierenden Stellen nicht als identisch mit den katalysierenden Stellen angenommen werden müssen.

b) Der symbate Verlauf der die Sorptionsfähigkeiten und die katalytischen Fähigkeiten darstellenden Kurven ist weitgehend oder völlig durchbrochen bei den Präparaten mit einem Gehalt von mehr als 50 Mol-% ZnO. Hier fällt es vor allem auch auf, daß es Temperaturvorbehandlungen gibt, welche zu Präparaten ohne nachweisbare katalytische Fähigkeiten führen, während noch deutliche, wenn auch nicht sehr große sorptive Fähigkeiten beobachtet werden können. Diese ganze Sachlage, insbesondere auch die Betrachtung des Extremfalles mit 100 Mol-% ZnO, macht es sehr wahrscheinlich, daß es das Zinkoxyd ist, dessen Anwesenheit zwar die sorptiven, nicht aber die katalytischen Fähigkeiten erhöht, so daß dort, wo seine additive zusätzliche Wirksamkeit ins Gewicht fällt, dies eine Durchbrechung oder Verschleierung des symbaten Verlaufes bedeutet.

c) Bei allen Gemischen fällt es auf, daß die für $t_1 = 300^0$ (und wohl auch darunter) beobachtete katalytische Wirksamkeit viel höher und die bei $t_1 = 400^0$ beobachtete katalytische Wirksamkeit viel niedriger ist, als man aus dem sonstigen symbaten Verlauf der Kurven erwarten dürfte. Der Abfall der katalytischen Wirksamkeiten innerhalb dieses Temperaturintervalles (der in der Hüttig-

Ehrenberg-Kittel'schen Nomenklatur als erste Desaktivierung bezeichnet wird) ist also für die katalytischen Fähigkeiten wesentlich größer als für die sorptiven Fähigkeiten. Diese Verschiedenheit ist um so größer, je größer der Gehalt an Zinkoxyd in dem Präparat ist.

Für die eingehendere Deutung dieser Erscheinungen bedienen wir uns der Abb. 17. In dieser Abbildung ist auf der Abszissenachse die Anzahl Mol-% Zinkoxyd eingetragen, welche in dem jeweils betrachteten Präparat enthalten ist. In dem oberen Teil der Abbildung sind auf der Ordinatenachse die katalytischen Zersetzungsgrade α aufgetragen. Die mit α_{300} bezeichnete Kurve gibt diejenigen α-Werte wieder, welche den bei $t_1 = 300^0$ hergestellten Präparaten zukommen, wobei die gleichen (also auch in der gleichen Weise definierten) α-Werte wie in der Abb. 16 verwendet wurden. Hierzu ist zu bemerken, daß nach dem Hüttig-Ehrenberg-Kittelschen Schema die bei $t_1 = 300^0$ hergestellten Präparate in die erste Aktivierungsperiode hineinfallen; in Übereinstimmung damit können wir in der Abb. 16 sehen, daß zwischen den bei $t_1 = 300^0$ und den bei $t_1 = 400^0$ hergestellten Präparaten ein sehr starker, vielfach bis Null gehender Abfall der katalytischen Wirksamkeiten liegt, der also einer Desaktivierung der bei $t_1 = 300^0$ oder noch bei etwas tieferen Temperaturen entstehenden Aktivierung der Moleküle entspricht.

In der Abb. 17 entspricht also die Kurve α_{300} der Höhe oder dem Ausmaß der Aktivierung, welche die einzelnen Präparate bei einer übereinstimmenden Temperaturvorbehandlung bei $t_1 = 300^0$ annehmen. Hier fällt es auf, daß diese Höhe der Aktivierung im allgemeinen um so größer ist, je höher der Gehalt an Zinkoxyd ist. Dies mag um so überraschender sein, als ja sonst immer das Eisenoxyd der Träger der katalytischen Eigenschaften ist, und das Zinkoxyd für sich unter den gleichen Verhältnissen überhaupt keine nachweisbaren katalytischen Fähigkeiten zeigt.

Eine noch korrektere Beurteilung dieses Phänomens ergibt sich auf folgender Grundlage: Wir betrachten nicht die absolute Größe der Aktivität, welche die auf $t_1 = 300^0$ vorerhitzten Präparate angenommen haben, sondern die Größe des Abfalles, welche diese Aktivierung bis zu dem nachfolgenden (übereinstimmend bei $t_1 = 400^0$ C liegenden) Minimum hat. Eine solche Betrachtung folgt aus der Überlegung, daß dieses Ausmaß der Desaktivierung nur einer vorangehenden Aktivierung entsprechen kann, hingegen alle andersartigen Einflüsse unberücksichtigt läßt. Zu diesem Zwecke ist in dem

oberen Teil der Abb. 17 in der gleichen Weise, wie die Kurve α_{300} gezeichnet ist, auch die den bei $t_1 = 400^0$ hergestellten Präparaten entsprechende Kurve α_{400} eingetragen. Die uns gemäß den obigen Ausführungen interessierende Differenz $\alpha_{300} - \alpha_{400}$ ist dann in dem unteren Teil der Abb. 17 dargestellt.

Wir sehen, daß diese Kurve, welche die Höhe der für die katalytische Wirksamkeit bei $t_1 = 300^0$ vorhandenen Aktivierung darstellt, nahezu innerhalb des Versuchsfehlers direkt proportional der vorhandenen Zinkoxydmenge geht. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Vorstellung, welche wir uns schon früher auf Grund eines ganz anders gearteten Beobachtungsmaterials gemacht haben. Demnach besteht die erste Aktivierung in einer Ausbreitung der Eisenoxydmoleküle auf der Oberfläche der Zinkoxydpartikelchen. Es ist gut vorstellbar, daß so viel Eisenoxyd, als zur Erzeugung eines maximalen Effektes notwendig ist, in unseren Präparaten stets vorhanden ist, und daß für die Größe des Effektes lediglich die Größe der den Eisenoxydmolekülen zur Ausbreitung zur Verfügung stehende Zinkoxydoberfläche ist, deren Größe ihrerseits natürlich proportional der vorhandenen Zinkoxydmenge sein muß. So wird es auch verständlich, daß allgemein schon sehr geringe Zusätze eines Stoffes, falls sich diese nur zwei-dimensional über einen Träger ausbreiten, maximale katalytische Effekte hervorrufen können.

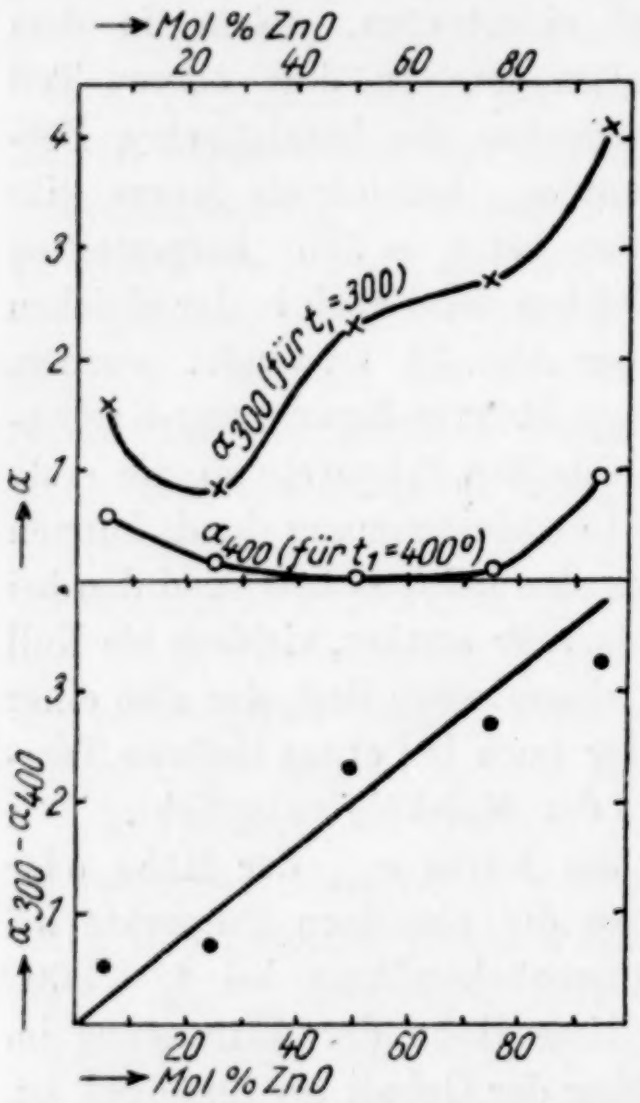

Abb. 17. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem N_2O-Zerfall bei 500° von Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis, die auf 300° bzw. 400° vorerhitzt wurden

Die Auffassung, daß zur Erzeugung dieser Effekte sehr minimale Mengen des Zusatzstoffes notwendig sind, erhält einen weiteren Impuls durch die Feststellung, daß wahrscheinlich nicht überall die ganze Zinkoxydoberfläche von Eisenoxydmolekülen bedeckt sein wird, sondern

daß — entsprechend dem Vorstellungskreis von PIETSCH und SCHWAB, der sich übrigens hier auch mit der H. S. TAYLOR'schen Auffassung deckt — die Eisenoxydmoleküle ganz besonders die linearen Wege längs der Kanten und Risse auf den Zinkoxydpartikelchen bevorzugen, und daß die so gekennzeichneten Eisenoxydmoleküle die eigentlichen Träger der katalytischen Wirksamkeit sind. Aus unseren Beobachtungen erfährt diese Auffassung dadurch eine Stütze, daß die erste Aktivierung erheblich weniger in den von der Gesamtoberfläche abhängigen sorptiven Fähigkeiten, erheblich mehr in den nur von einzelnen „aktiven Zentren" abhängigen katalytischen Fähigkeiten zum Ausdruck kommt.

Vom technischen Standpunkt aus gesehen, wird dieser ersten Aktivierung überall dort nur eine geringere Bedeutung zukommen, wo die Temperatur des katalytischen Vorganges höher liegt als das Temperaturintervall, in welchem die erste Aktivierung am umfangreichsten zur Ausbildung kommt. In solchen Fällen können diese Arten der Aktivierungen bestenfalls vorübergehend nahe am Beginn des Vorganges in Erscheinung treten. Die in den Kurven der Abb. 14 und insbesondere deutlich im linken Teil der Abb. 13 zeitlich zuerst auftretenden ersten Maxima sind fraglos als derartige, rasch vorübergehende erste Aktivierungserscheinungen zu deuten.

Praktisch wichtiger dürfte die erst bei höheren Temperaturen liegende zweite Aktivierung sein. Aus der ersten Kurvenreihe der Abb. 16 folgt, daß dieser zweite Anstieg der katalytischen Fähigkeiten etwa in dem Temperaturintervall $t_1 = 400^0$ bis $t_1 = 600^0$ stattfindet. In der Abb. 18 ist in analoger Weise, wie dies in Abb. 17 für die erste Aktivierung erfolgt ist, eine Darstellung der Vorgänge der zweiten Aktivierung vorgenommen worden. Als Ordinate sind in der Abb. 18 (voll ausgezogene Kurve) diejenigen α-Werte eingetragen, welche den in der Abb. 16 dargestellten etwa zwischen $t_1 = 500^0$ und $t_1 = 600^0$ liegenden Maxima entsprechen. Es gibt somit in der Abb. 18 die voll ausgezogene Kurve die Höhe der erreichten maximalen zweiten katalytischen Aktivität in der Abhängigkeit vom Zinkoxydgehalt wieder.

Man sieht, daß im allgemeinen die maximale Höhe der zweiten katalytischen Aktivierung um so geringer ist, je höher der Zinkoxyd- bzw. je geringer der Eisenoxydgehalt ist. In dieser Beziehung ist also die Sachlage ungefähr gerade umgekehrt wie bei der ersten Aktivierung. Von einer geradlinigen Proportionalität der maximalen katalytischen Wirksamkeit bei der

zweiten Aktivierung mit der in dem Katalysator enthaltenen Eisenoxydmenge kann allerdings hier nicht die Rede sein. Besonders auffallend ist das aus einem glatten Kurvenverlauf herausfallende Maximum bei dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis 1 ZnO : 1 Fe_2O_3 (d. h. also mit 50 Mol-% ZnO).

Auch diese Feststellung über die zweite Aktivierung läßt sich wenigstens qualitativ recht gut aus unserem bisherigen Vorstellungskreis über das Wesen der zweiten Aktivierung verstehen. Demnach besteht die zweite Aktivierung in einer gegenseitigen Auflösung der beiden Komponenten, wobei angenommen wurde, daß das Eisenoxyd in das Zinkoxyd hineindiffundiert. Daß oberhalb 500° auch das reine Zinkoxyd eine merkliche Veränderung erleidet, ist bereits früher gesagt worden. Jedenfalls besteht kein Zweifel, daß die zweite Aktivierung mit Veränderungen (Zusammenbruch) der gesamten Gitter verknüpft ist (vgl. Röntgenbefund in Abschnitt 1). Man kann sich vorstellen, daß die Vermengung am weitgehendsten dort ist, wo sie dem Reaktionsziel (das ist die Verbindung ZnO · Fe_2O_3) entspricht, daß hingegen ein Überschuß von dem katalytisch unwirksamen Zinkoxyd einen Abfall bedeutet, und daß dies im geringeren Ausmaße für einen Überschuß von dem an sich schon katalytisch wirksamen Eisenoxyd zutrifft.

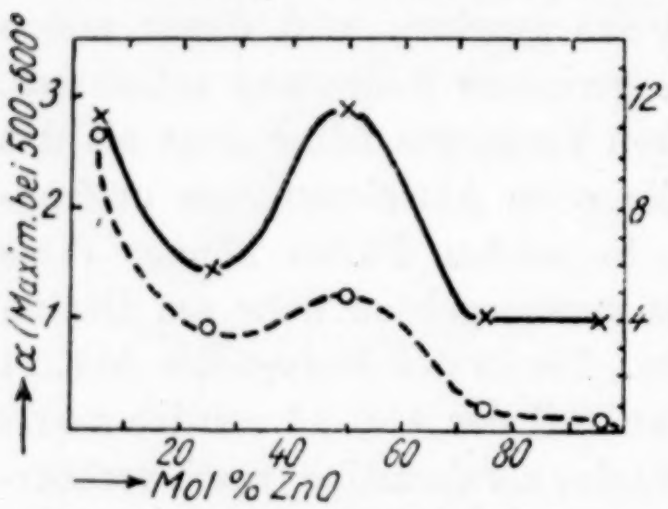

Abb. 18. Die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem N_2O-Zerfall bei 500°, welche die Präparate des Systems ZnO/Fe_2O_3 in verschiedenem Mischungsverhältnis bei einer Vorbehandlung zwischen 500 und 600° im Maximum erreichen

Um für die bisherigen Feststellungen auch eine andere unabhängige experimentelle Basis zu schaffen, wurden für die vorliegenden Überlegungen auch die in Abb. 14 (linker Teil) dargestellten Ergebnisse für die vorliegenden Zwecke herangezogen. In der Abb. 18 sind durch die gestrichelte Kurve diejenigen α-Werte verbunden, welche bei $t_1 = 550°$ nach 180′ beobachtet worden sind. Diese Kurve zeigt qualitativ die gleichen Merkmale wie die voll ausgezogene Kurve, wie sie hier zum Ausgangspunkt der Diskussion genommen wurde.

Bei allen Erörterungen ist bisher die Darstellung in Abb. 15 unberücksichtigt geblieben. Da diese Abbildung Umformungen derjenigen Experimente enthält, die bisher besprochen worden sind, so muß auch die daraus gezogene Schlußfolgerung unverändert bestehen

bleiben. Darüber hinaus wäre es denkbar, an Hand dieser Abbildung — in ähnlicher Weise, wie dies im Abschnitt 3 E. geschehen ist — Aussagen über die Temperaturinkremente vorzunehmen. Wir verzichten einstweilen auf eine so weitgehende Auswertung. Ebenso soll eine Verallgemeinerung der vorliegenden Schlußfolgerung zu einem späteren Zeitpunkt an anderer Stelle vorgenommen werden[1, 2]).

8. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen von Zinkoxyd, Eisenoxyd und deren Mischungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen

Versuche von JOSEF HAMPEL

8 A. Die untersuchten Präparate

Präparat ZnO III (100/0, $t_1 = 20$, HAMPEL) wurde hergestellt, indem das „Zinkoxyd zur Analyse" von SCHERING-KAHLBAUM in kleinen Anteilen während 2 Stunden auf 1000° gehalten wurde, dann alle Anteile gemeinsam in einer Achatreibschale zerrieben und durch ein Drahtnetz mit 9000 Maschen/cm² hindurchgedrückt wurden.

Präparat Fe_2O_3 IV (0/100, $t_1 = 20$, HAMPEL) wurde so dargestellt, wie in der quantitativen Chemie der gut ausgewaschene Eisenhydroxydniederschlag in das zu wägende Eisenoxyd (Glühen auf einem Bunsenbrenner) übergeführt wird. Das Zerreiben und Durchdrücken durch ein Sieb erfolgte, wie oben für das Zinkoxyd angegeben ist. Nach Beendigung dieser Vorbehandlung war das Präparat gekennzeichnet durch eine magnetische Massensuszeptibilität $= \chi = 24{,}10 \cdot 10^{-6}$ und ein Schüttgewicht $= \varrho = 2{,}54$.

Von diesen beiden Präparaten wurden 5 verschiedene Mischungen hergestellt, die sich untereinander durch das Mischungsverhältnis unterschieden (5, 15, 50, 85 und 95 Mol-% ZnO). Jedes Oxydgemisch wurde in einem Kolben 1 Stunde geschüttelt und hierauf in einer Achatreibschale zerrieben und gut durchmischt. Es entstanden so

Präparat ZnO/Fe_2O_3 XI (5/95, $t_1 = 20$, HAMPEL)
Präparat ZnO/Fe_2O_3 XII (15/85, $t_1 = 20$, HAMPEL)
Präparat ZnO/Fe_2O_3 XIII (50/50, $t_1 = 20$, HAMPEL)
Präparat ZnO/Fe_2O_3 XIV (85/15, $t_1 = 20$, HAMPEL)
Präparat ZnO/Fe_2O_3 XV (95/5, $t_1 = 20$, HAMPEL)

Aus jedem der hier angeführten Präparate wurde eine Präparaten-Reihe hergestellt, indem verschiedene Anteile des gleichen Mischungsverhältnisses jedesmal in der Dauer von 2 Stunden auf verschiedene Temperaturen ($= t_1$) gehalten wurden.

---

[1]) X. Internationaler Kongreß für Chemie, Rom, Mai 1938.

[2]) Zu diesem Abschnitt vgl. auch die Untersuchungen über die sich verstärkende Wirkung der beiden Komponenten, aus denen sich der Mischkatalysator zusammensetzt, bei A. MITTASCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 13; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 569 u. v. a.; Eine übersichtliche Zusammenstellung enthält das Buch von G.-M. SCHWAB, „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik" (Springer, Berlin 1931), S. 203—213.

8 B. Die Ausführung der Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen

Es wurde die gleiche Anordnung wie bei früheren Untersuchungen (vgl. 98., 94. und 90. Mitteilung) verwendet, wo sie auch eingehend beschrieben ist (90. Mitteilung, S. 299—300)[1]). Die Einwaage des Sorbens wurde (insofern keine gegenteiligen Angaben gemacht werden) so gewählt, daß die Summe der beiden Oxyde 0,001 Mole betrug; sie betrug also z. B. bei den Versuchen mit reinem Eisenoxyd 0,1597 g, bei dem Präparat mit 85 Mol-% Fe_2O_3 0,1480 g usw. Als Sorptiva wurden verwendet Eosin extra M. L. B. und Kongorot D. A. B. 6. Von diesen Farbstoffen wurden Lösungen in einem sorgfältig entwässerten Methanol von der Konzentration 10^{-5} Mole/Liter hergestellt. Die Einwaage des Sorbens wurde mit 25 cm^3 der Farbstofflösung versetzt, diese Anordnung unter stets gleichem Schütteln während 30 Minuten in dem Thermostaten bei 30,0° gehalten und dann durch kolorimetrische Bestimmung der in der Lösung noch vorhandenen Farbstoffkonzentration die vom Bodenkörper aufgenommene Farbstoffmenge ermittelt. Wir bezeichnen mit S die Anzahl Prozente des gesamten in der Anordnung befindlichen Farbstoffes, welche von dem Bodenkörper aufgenommen wurde. Es ist somit $25 \cdot 10^{-8} \cdot S$ die Anzahl Mole Farbstoff, welche von 1 Mol des Bodenkörpers sorbiert wurde.

8 C. Die Ergebnisse der Messungen der Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen

Die Ergebnisse der Sorptionsmessungen sind in der Abb. 19 dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Temperatur der Vorbehandlung $= t_1$, auf den Ordinaten die für die Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen charakteristischen S-Werte eingetragen. Die beiden obersten Felder a und b beziehen sich auf die Sorptionsfähigkeit des reinen (unvermischten) Eisenoxyds bzw. des reinen Zinkoxyds. In den darunter liegenden Feldern c—g sind die Sorptionsfähigkeiten der Gemische angegeben, wobei jedes Feld einem bestimmten, auf der rechten Seite des Feldes bezeichneten Mischungsverhältnis entspricht. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Versuche mit Eosin, die gestrichelten Kurven auf diejenigen mit Kongorot.

Da die Farbänderungen in charakteristischer Weise mit den Änderungen in der Sorptionsfähigkeit zusammenhängen, so sind auch jene bildlich dargestellt; in der Abb. 20 sind die Abszisse und die Verteilung auf die einzelnen Felder die gleichen wie in Abb. 19; auf der Ordinatenachse ist die Nummer des Sektors des 24-teiligen W. Ostwald'schen Farbkreises verzeichnet, in welchem die Farbe des betreffenden Präparates liegt; die den Graugehalt

[1]) 90 Mitteilung: J. Hampel, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 297; 94. Mitteilung: J. Hampel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 185; 98. Mitteilung: J. Hampel, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 132.

bezeichnenden 2 Buchstaben sind zu den betreffenden Kurventeilen hinzugeschrieben.

Für die Beurteilung der obigen Ergebnisse war es auch notwendig die Sorptionsfähigkeiten zu kennen, welche die einzelnen Komponenten für sich allein im ungemischten Zustand besitzen, wenn sie in den gleichen Mengen, wie sie in den Mischungen enthalten sind, die gleichen Temperaturvorbehandlungen wie die Mischungen erfahren haben. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Abb. 21 wiedergegeben.

In der Abb. 21 ist in gleicher Weise wie in der Abb. 19 auf der Abzissenachse die Temperatur der Vorbehandlung ($= t_1$), auf der Ordinatenachse die Sorptionsfähigkeit $S^0/_0$ eingetragen; auch

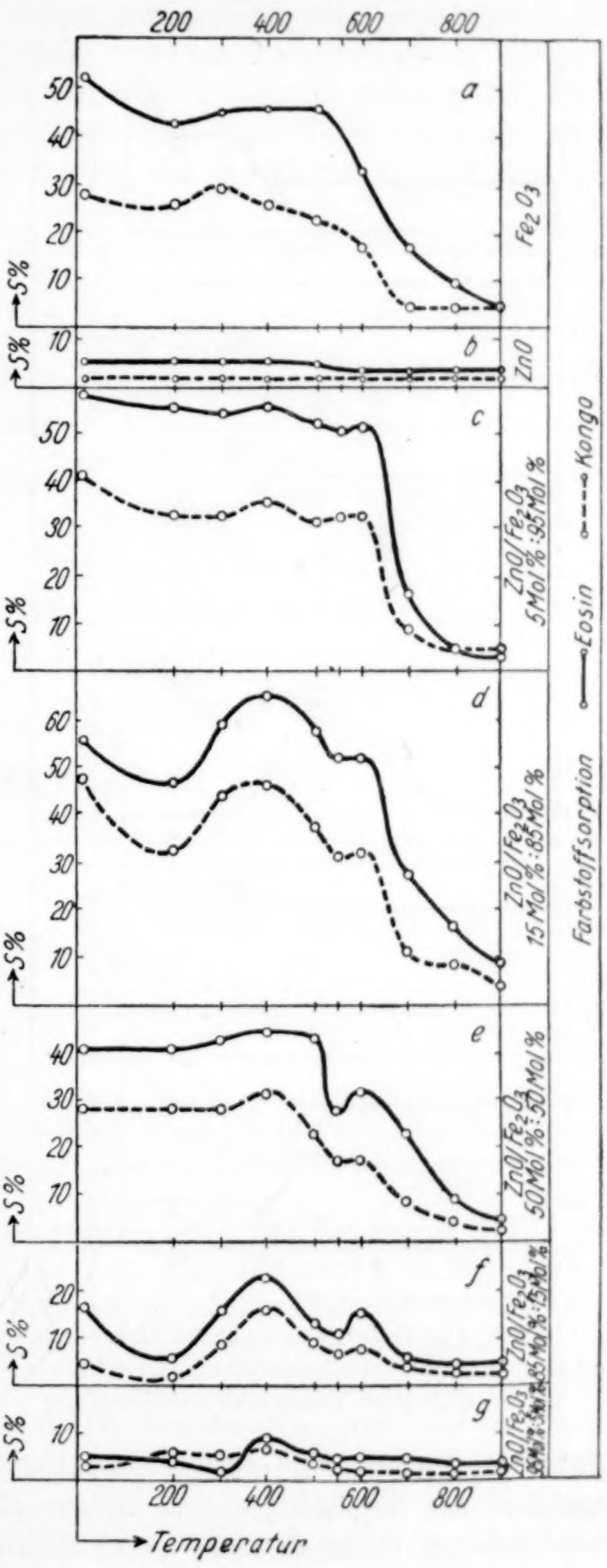

Abb. 19. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen von Zinkoxyd / Eisenoxydpräparaten von verschiedenem Mischungsverhältnis und verschiedener Temperaturvorbehandlung

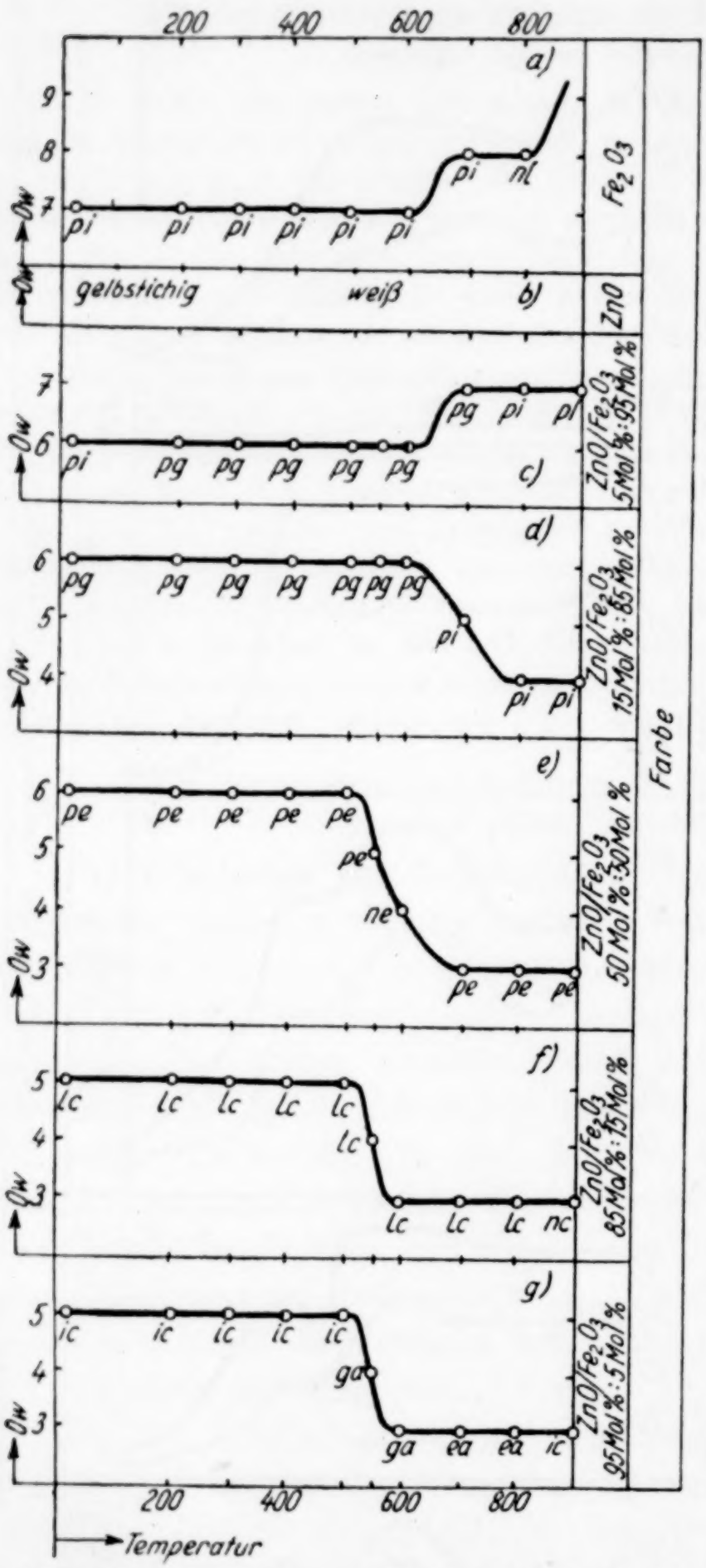

Abb. 20. Die Farben von Zinkoxyd/Eisenoxyd-präparaten von verschiedenem Mischungsverhältnis und verschiedener Temperaturvorbehandlung

früher beschriebenen Anordnung gegenüber gelöstem Eosin zeigen, nachdem das Gemisch jedesmal in der gleichfalls früher näherbeschriebenen Weise auf 300° ($= t_1$) erhitzt wurde. Die Kurve *c*

die Arbeitsweise und die übrigen Umstände sind genau die gleichen, nur daß die Größe der Einwaage, welche zu jeder Kurve der Abb. 21 hinzugeschrieben wurde, variiert wurde. Die beiden obersten Felder beziehen sich auf die Versuche mit dem als Ausgangspräparat verwendeten ungemischten Eisenoxyd, die beiden unteren Felder auf die analogen mit dem Zinkoxyd durchgeführten Versuche. Das bei diesen Versuchen verwendete Sorptiv ist auf der rechten Seite eines jeden Feldes vermerkt.

8 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

In der Abb. 22 stellt die Kurve *d* diejenigen Sorptionsfähigkeiten (= *S*, auf der Ordinate aufgetragen) dar, welche 0,001 Mole des Oxydgemisches ($ZnO + Fe_2O_3$ = konstant 0,001 Mole) von der auf der Abszissenachse verzeichneten Zusammensetzung in der

gibt ganz die gleichen Werte, jedoch unter der Voraussetzung, daß die Temperaturvorbehandlung und auch die Untersuchung der sorptiven Eigenschaften für Präparate gelten, in welchen die beiden Komponenten ungemischt vorliegen; diese Kurve *c* ist nicht direkt experimentell bestimmt, sondern aus den Kurven *a* und *b* berechnet worden. Hierbei gibt die Kurve *a* die Sorptionsfähigkeiten von reinem, in gleicher Weise wie die Gemische bei 300° vorbehandelten Eisenoxyd an, während sich die Kurve *b* in der gleichen Weise auf reine Zinkoxydpräparate bezieht; die Größe der Einwaage für diese Versuche ist immer gleich derjenigen Menge, welche das Einzeloxyd in dem durch die gleiche Ordinate bezeichneten Oxydgemisch hatte; so entnimmt man also z. B. der Kurve *a*, daß ein bei 300° vorbehandeltes Eisenoxyd bei einer Einwaage von 0,00085 Molen Fe_2O_3 die Sorptionsfähigkeit $S = 35{,}5$ hat, während man z. B. der Kurve *b* entnimmt, daß ein bei 300° vorbehandeltes Zinkoxyd bei einer Einwaage von 0,00050 Molen ZnO die Sorptionsfähigkeit = $S = 3{,}0$ hat usw. Die experimentellen Grundlagen, welche zur Zeichnung der Kurven *a* und *b* geführt haben, wurden schon früher in der Abb. 21 mitgeteilt. Durch Addition der Kurven *a* und *b* wurde die Kurve *c* mit der vorhin angegebenen Bedeutung erhalten. Prinzipiell braucht eine solche Addition nicht streng richtig zu sein, dieses Verfahren

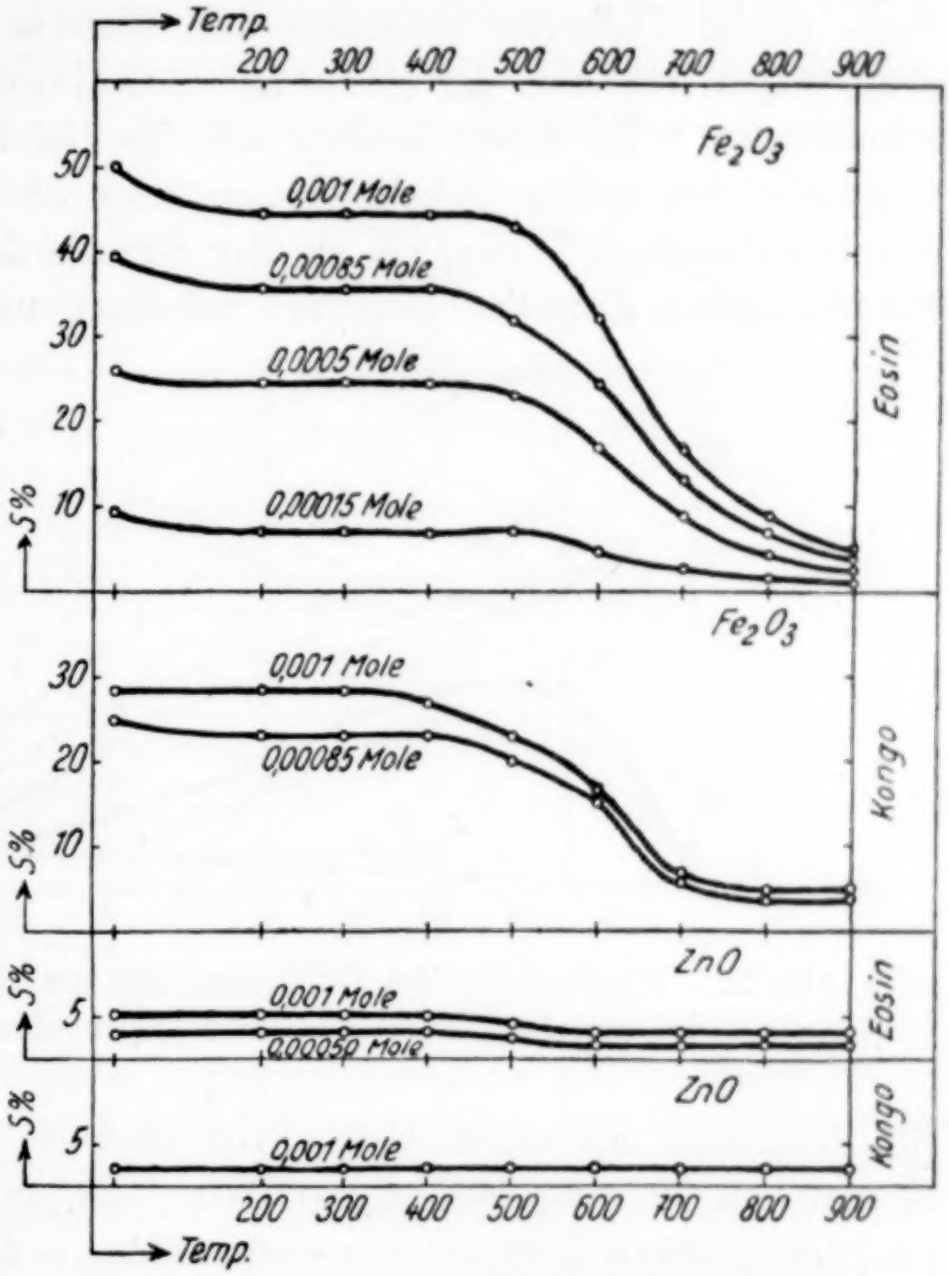

Abb. 21. Die Sorptionsfähigkeiten des reinen unvermischten Eisenoxyds bzw. Zinkoxyds von verschied. Einwaagen und verschiedener Temperaturvorbehandlung

bedingt aber lediglich geringe, für uns nicht weiter zu berücksichtigende Fehler. Der Unterschied zwischen den Kurven *d* und *c* gibt den Unterschied in dem sorptiven Verhalten zwischen dem Gemisch und den in gleicher Weise vorbehandelten und in gleicher Menge vorhandenen, jedoch ungemischten Komponenten wieder. Eine solche Differenz zwischen den Kurven *d* und *c* ergibt die Kurve *e*, welche also das gesuchte Resultat darstellt. Man entnimmt also z. B. dieser Kurve, daß die bei 300° vorbehandelten Gemische bei einem Gehalt bis zu etwa 88% ZnO eine höhere Sorptionsfähigkeit haben, als sie der Summe der in gleicher Weise vorbehandelten Einzelkomponenten zukommt, und daß das Gegenteil

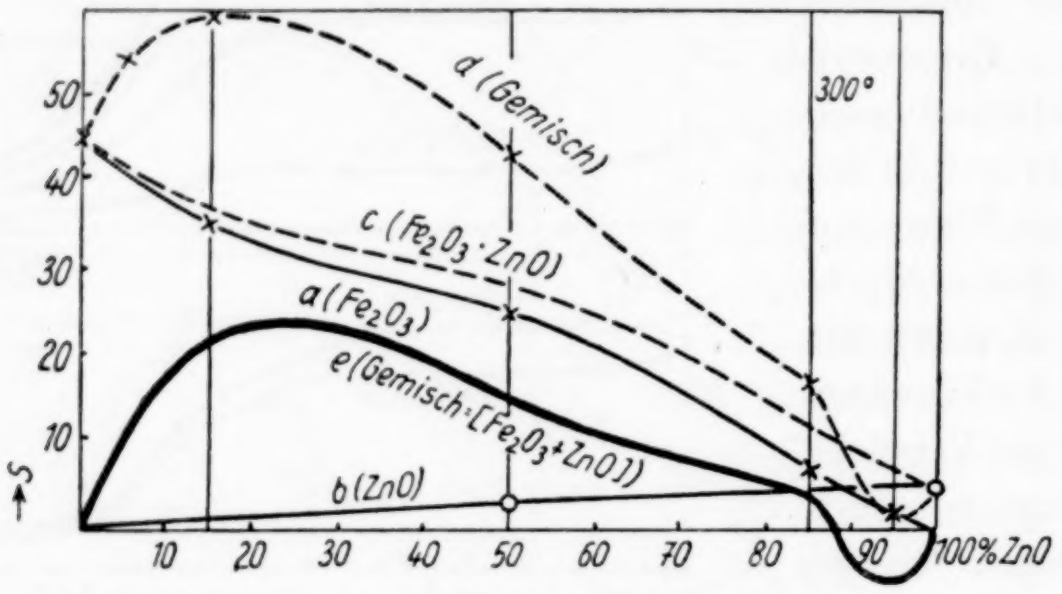

Abb. 22. Eliminierung des Einflusses, der von den Veränderungen der einzelnen ungemischten Komponenten herrührt

für Präparate mit einem Gehalt von über 88% ZnO zutrifft. Die in der Abb. 22 dargestellten Resultate beziehen sich durchwegs auf Präparate, deren Temperaturvorbehandlung = t_1 = 300° betrug.

In der gleichen Weise wurden die *e*-Kurven an Hand des vorliegenden experimentellen Materials für eine Reihe anderer Temperaturen (= t_1) konstruiert. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse ist in der Abb. 23 dargestellt.

In der Abb. 23 ist ebenso wie in der Abb. 22 auf der Abszissenachse die prozentuale Zusammensetzung gezeichnet, welche 0,001 Mole des Oxydgemisches hat und auf der Ordinate die Differenz $S - S_0$ gezeichnet, wobei S die Sorptionsfähigkeit des Gemisches, S_0 die Sorptionsfähigkeit des in gleicher Menge vorhandenen Bodenkörpers, von gleicher Zusammensetzung und gleicher Vorgeschichte darstellt, wobei jedoch die beiden Komponenten im unvermischten Zustand vorliegen. Schließlich ist als dritte Achse senkrecht zur Zeichen-

ebene (axionometrisch gezeichnet) die Temperatur ($= t_1$)-achse gezeichnet. In dieses Koordinatensystem sind für eine Anzahl von Temperaturen die an der Abb. 22 erläuterten *e*-Kurven, welche in dieser Darstellungsweise Isothermen bei variabler Zusammensetzung des Bodenkörpers bedeuten, stark voll eingetragen. Für einige Bodenkörper der gleichen Zusammensetzung (15 Mol-% ZnO, 50 Mol-% ZnO und 85 Mol-% ZnO) sind die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte durch stark punktierte Linien ver-

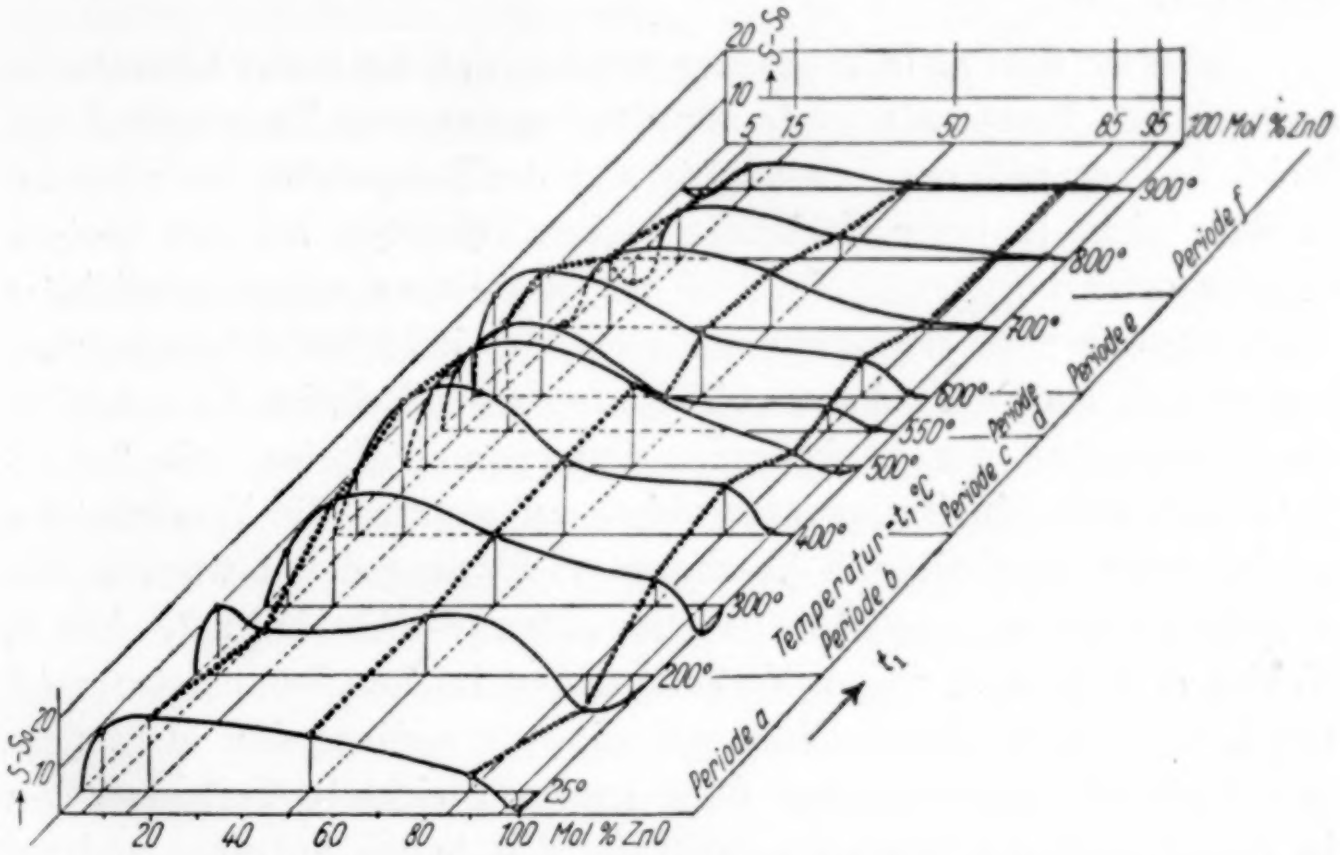

Abb. 23. **Der Unterschied der Sorptionsfähigkeit ($= S - S_0$) von Gemischen ($ZnO + Fe_2O_3$) und von den in gleicher Weise vorbehandelten aber ungemischten Präparaten in der Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis und der Temperatur der Vorbehandlung ($= t_1$)**

bunden. Die Abb. 23 stellt eine anschauliche Zusammenfassung der mit Eosin als Sorptiv erhaltenen Ergebnisse dar. Unsere Beobachtungen mit Kongorot als Sorptiv würden zu der gleichen Darstellungsweise auslangen; da sich hierbei kaum irgendwelche neuen Erkenntnisse ergeben würden, glauben wir jedoch darauf verzichten zu sollen.

8 E. Auswertung

a) Das reine Zinkoxyd

Bei dem Erhitzen eines gut gepulverten Zinkoxyds (vgl. Abb. 19, Feld b) ist bis etwa 500° keinerlei Veränderung der an sich hier sehr geringen Sorptionsfähigkeit feststellbar. Zwischen 400° und 600° sinkt die Sorptionsfähigkeit gegenüber Eosin vom Betrage $S = 5$

auf den Wert $S = 3$ und behält diesen Wert bis zu den höchsten von uns eingehaltenen Versuchstemperaturen (= 850°) bei. Die direkten Methoden zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine merkliche innere Diffusion stattfindet, haben Werte oberhalb 450° C [TAMMANN[1])] bzw. 540—550° C [HÜTTIG und MEYER[2])]. Demnach wäre es naheliegend, den von uns im Mittel bei etwa 500° C beobachteten Abfall der Sorptionsfähigkeiten auf eine Rekristallisation als Folge der hier einsetzenden inneren Diffusion zurückzuführen.

Indessen darf nicht übersehen werden, daß die in der Literatur[1,2]) angegebenen Temperaturwerte für den beginnenden Platzwechsel der Moleküle innerhalb des Kristallgitters zu der Temperatur des Schmelzpunktes nicht in jener Beziehung stehen, wie dies bei den übrigen Oxyden erfahrungsgemäß der Fall ist. Als derzeit wahrscheinlichster Wert für den Schmelzpunkt des Zinkoxyds wird 2000° C[3]) angegeben, woraus sich nach der bekannten TAMMANN'schen Relation $T_Z = 0{,}52\, T_F$ die Temperatur der beginnenden inneren Diffusion mit 909° C berechnet, also ein Temperaturgebiet, auf welches die Versuche des vorliegenden Abschnittes 8 überhaupt nicht ausgedehnt wurden. Die Sorptionsversuche gegenüber Methanoldampf (Abschnitt 2, Abb. 3, Felder *a*, *e*, *f*, *g*, *h*) zeigen Veränderungen in dem Temperaturgebiet von 500° C (also übereinstimmend mit den vorliegenden Messungen von Farbstoffsorptionen) und dann analog gerichtete Veränderungen in dem Temperaturgebiet um 1000° C. Wir haben an einer anderen Stelle[4]) eine der TAMMANN'schen analoge Relation für die Temperatur der beginnenden Diffusion in der Oberfläche (= T'_Z in absoluter Zählung) diskutiert. Auf Grund einer Beziehung $T'_Z = 0{,}593\, T_Z$[5]) würde sich ($T_Z = 909 + 273$ gesetzt) die Temperatur der beginnenden Oberflächendiffusion mit 428° C ergeben. Wir würden es also vorziehen, die Veränderungen des Zinkoxyds in dem Gebiete von 500° C (die auch tatsächlich die ersten nachweisbaren Veränderungen darstellen) einer Oberflächendiffusion und erst

---

[1]) G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 121 (1923).

[2]) 52. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 240 (1932).

[3]) Vgl. 53. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 275 (1932).

[4]) 92. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL u. S. CASSIRER, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 250 (1935).

[5]) Vgl. den nachfolgenden Abschnitt b.

die in dem Gebiete von 1000° C beobachteten Veränderungen der eigentlichen, das gesamte Gitter erfassenden Rekristallisation zuzuschreiben. Damit wäre auch der von W. Jander betonten, schweren Molekülbeweglichkeit der Oxyde zweiwertiger Metalle im Vergleich zu derjenigen der dreiwertigen Metalle Rechnung getragen.

Die in der Gegend von 500° C auftretenden Veränderungen würden demnach einem Ausheilen der durch das Zerreiben entstandenen Oberflächen entsprechen; die in der Gegend von 1000° C auftretende Rekristallisation könnte entsprechend der Eigenart des Zinkoxydgitters auch durch Sublimationsvorgänge bedingt sein.

b) Das reine Eisenoxyd

Wir betrachten in der Abb. 19 das Feld *a*. Bei einem Erhitzen des Eisenoxyds bis etwa 200° tritt ein kleiner Abfall der Sorptionsfähigkeiten ein; dieser Effekt steht in voller Übereinstimmung mit demjenigen, den wir als „Abdeckungseffekt“ von der Wechselwirkung zweier Komponenten her kennen. Da dieser Effekt bei den Versuchen mit Eosin wesentlich größer als bei denjenigen mit Kongorot ist, kann angenommen werden, daß er hauptsächlich in einer Verschmälerung derjenigen engen Zwischenräume besteht, in welche zwar noch die kleinen Eosinmoleküle, aber nicht mehr die großen kolloiden Kongorotmoleküle eindringen können. Eine Vorerhitzung von 200—300° bedingt eine kleine Steigerung der Sorptionsfähigkeiten; wir erinnern uns, daß wir bei dem System ZnO/Fe_2O_3 in dem gleichen Temperaturintervall eine Aktivierung als Folge einer beginnenden Beweglichkeit der Eisenoxydmoleküle innerhalb der Oberfläche gefolgert haben. Innerhalb des Temperaturintervalles von 300—500° zeigt die Sorptionsfähigkeit gegenüber Eosin überhaupt keine Veränderungen, diejenige gegenüber Kongorot einen mäßigen Abfall; das Präparat verhält sich hier also so, als ob sich die Zahl der den größeren Molekülen zugänglichen Stellen oder deren Sorptionskraft etwas vermindern würde; kurz oberhalb 500° setzt ein rasches Absinken der Sorptionsfähigkeiten ein, welches bei 850° sehr niedrige, für Kongorot und Eosin mit dem gleichen Betrag gemessene Werte erreicht. Wir werden diese Vorgänge auf eine Oberflächenverkleinerung infolge der durch eine ausreichend große innere Diffusion herbeigeführten Rekristallisation zurückführen müssen. Wir haben uns früher (96. Mitteilung, S. 123) entschließen müssen, bei der inneren Diffusion zwei Einzelvorgänge zu

unterscheiden, von denen der erste mit einem Temperaturinkrement von 30000 cal innerhalb des Temperaturintervalles von 375° bis etwa 575° das Geschehen beherrscht (also etwa entsprechend dem Gebiet, in welchem die Sorptionsfähigkeit gegenüber Kongorot eine mäßige, gegenüber Eosin gar keine Veränderung zeigt), wogegen die darauf folgende in ihren Auswirkungen stärkere Diffusion mit einem Temperaturinkrement von 70000 cal innerhalb des Temperaturintervalles von etwa 575—750° vorherrscht (also etwa entsprechend dem Gebiet, in welchem die Sorptionsfähigkeit sowohl gegenüber Kongorot als auch gegenüber Eosin einen starken Abfall zeigt).

Der Beginn einer nachweisbaren Diffusion der Moleküle in der Oberfläche wurde also bei 200° C oder in absoluter Temperaturzählung bei 473° = T'_Z beobachtet. Der Beginn einer nachweisbaren Diffusion der Moleküle innerhalb des Kristallgitters kann bei etwa 525° C oder in absoluter Temperaturzählung bei 798° = T_Z angenommen werden. Demnach beträgt der Quotient $T'_Z/T_Z = 0{,}593$. Anknüpfend an die TAMMANN'schen Erfahrungen und Vorstellungen über die innere Diffusion darf angenommen werden, daß dieser Wert näherungsweise auch für alle ähnlich konstruierten Verbindungen zutrifft (vgl. hierzu 92. Mitteilung, l. c. S. 250—252).

Nach TAMMANN gilt ferner für die Metalloxyde die Beziehung $T_Z = 0{,}52 \cdot T_F$, wobei T_F den Schmelzpunkt des Oxyds in absoluter Temperaturzählung bedeutet. Wegen der hohen Zersetzungsdrucke, welche das Eisenoxyd schon bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes hat, liegt bis jetzt eine zuverlässige Angabe über den Schmelzpunkt des Eisenoxyds nicht vor. Die in der Literatur mit 1550° und 1562° angegebenen Werte (vgl. Gmelins Handbuch 8. Aufl.) sind an Eisenoxyden mit größeren Beimengungen niederer Oxyde erhalten worden. Unsere nach der TAMMANN'schen Regel ausgewerteten Beobachtungen gestatten eine Schätzung über die Lage des Schmelzpunktes. Hiernach ist $T_F = T_Z/0{,}52 = 798/0{,}52 = 1535$ absolut entsprechend 1262° C.

c) Die Mischungen im molekularen Verhältnis $1\,ZnO : 1\,Fe_2O_3$

Die auf die Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen untersuchten Präparate sind nicht gleich mit den übrigen in der vorliegenden und in der 96. Mitteilung beschriebenen Präparaten. So zeigen auch in der Tat die hier für die Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen untersuchten Präparate zwar Farbänderungen (vgl. Abb. 20, Feld *e*), welche mit denjenigen der 96. Mitteilung (S. 121, Abb. 2) weitgehend übereinstimmen, der absolute Farbwert differiert aber im ganzen Verlauf um etwa 2 Einheiten des Farbkreises. Im nachfolgenden ist ein Vergleich der Genesis der Oberfläche, wie er auf Grund der vorliegenden Ergebnisse (Abb. 10, Feld *e*) ersichtlich ist, mit der Beschreibung des gleichen Vorganges vorgenommen, wie er sich auf Grund einer Reihe anderer

Untersuchungsmethoden in der 96. Mitteilung (vgl. vor allem S. 121 unten, die Angaben über die Vorgänge in der Oberfläche) ergeben hat; die dort gefundenen Zahlenangaben sind den hier gefundenen in Klammern beigefügt.

Beginn des ersten Anstieges der Sorptionsfähigkeit entsprechend dem Beginn einer ersten Aktivierung: 200° (200°); Lage des ersten Maximums der Sorptionsfähigkeit entsprechend dem Beginn einer ersten Desaktivierung: 400° (400°); Lage des darauf folgenden Minimums entsprechend dem Beginn einer zweiten Aktivierung: 550° (500°); Lage des zweiten Maximums entsprechend dem Beginn einer zweiten Desaktivierung: 600° (575°).

Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen spiegeln also das gleiche Geschehen wieder, wie es auf Grund anderer Eigenschaften bereits gefolgert wurde. Insbesondere zeigen diese Sorptionsfähigkeiten die völlig gleichen Wandlungen wie die hygroskopischen Eigenschaften.

Die Betrachtung der Abb. 19, Feld *e* lehrt, daß der „Abdeckungseffekt“ in den sorptiven Eigenschachaften entweder gar nicht oder nur mit einem sehr flachen, etwa unterhalb $t_1 = 200°$ C liegenden Minimum (vgl. Versuche mit Eosin) zum Ausdruck kommt. Hingegen ist die durch Sorptionen aus flüssigen Lösungen meist kaum feststellbare (vgl. hierzu 98. Mitteilung, S. 137) erste Aktivierung, welche lediglich auf einer Bildung von (leicht weglösbaren) Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen beruht, hier durch den Anstieg zu einem zwar niedrigen, aber deutlich vorhandenen, bei den Versuchen mit Eosin und Kongorot übereinstimmend liegenden Maximum erkennbar.

Von Interesse ist ein Vergleich der in der Abb. 19 (Feld *e*) aufgenommenen Kurven, welche die Farbstoffsorption betreffen, mit den Isobaren der Abb. 3 (Feld *c*, Abschn. 2), welche die Sorption von Methanoldampf betreffen.

d) Die Mischungen im variablen Mischungsverhältnis

Wir betrachten in der Abb. 23 die für $t_1 = 25°$ zuständige *e*-Kurve, welche also lediglich die Veränderungen der sorptiven Eigenschaften darstellt, die sich durch ein bloßes Vermischen der beiden Komponenten bei Zimmertemperatur ohne jede Temperatursteigerung ergeben. Wir stellen fest, daß eine geringe Zumischung von ZnO zu dem Fe_2O_3 erheblich höhere Sorptionsfähigkeiten ergibt, als es einer bloßen Additivität entspricht, und daß

das Gegenteil bei einer geringen Zumischung von Fe_2O_3 zu dem ZnO eintritt. Es liegt nahe, diese Erscheinung in folgender Weise zu erklären: Aus den Beobachtungen an den Einzelkomponenten wissen wir, daß bei dem Vergleich gleicher molarer Mengen das Fe_2O_3 eine wesentlich höhere (etwa 10mnl so große) Sorptionskapazität als das ZnO besitzt. Es ist nun wahrscheinlich, daß bei einem großen Überschuß von Fe_2O_3 die ZnO-Teilchen weitgehend von den Fe_2O_3-Teilchen umhüllt werden; eine solche Anordnung muß eine höhere Sorptionskapazität ergeben, als wenn in der gleichen Fe_2O_3-Menge nur Fe_2O_3-Teilchen durch Umhüllung gegen die Einwirkung des Sorptivs abgedeckt werden. Die analoge Überlegung jedoch mit dem entgegengesetzten Ergebnis läßt sich für den Fall eines großen Überschusses von ZnO anstellen.

Auf Grund anderer Beobachtungen [vgl. z. B. 101. Mitteilung und vgl. auch den vorigen Abschn. a)] haben wir für die Veränderungen, welche bei einem Erhitzen bis etwa 200° erfolgen, eine Verstärkung des Abdeckungseffektes (= Periode *a*) angegeben. Damit und mit der eben gegebenen Erklärung im Einklang steht die Beobachtung, daß eine solche Temperatursteigerung zwar kaum die Sorptionskapazität von Gemischen mit viel Fe_2O_3 steigert, aber eine weitere deutliche Verminderung der Sorptionskapazität von Präparaten mit großem ZnO-Überschuß zeigt. Demnach würde eine solche Temperatursteigerung zwar nur wenig an der Festigkeit ändern, mit welcher das überschüssige Fe_2O_3 das ZnO umhüllt, sie würde jedoch eine Verfestigung der Umhüllung des Fe_2O_3 durch einen Überschuß von ZnO herbeiführen.

Auf Grund früherer Beobachtungen nehmen wir ferner an, daß die erste Aktivierung (= Periode *b*) etwa bei $t_1 = 200°$ beginnt und bis etwa $t_1 = 400°$ anhält. Wir haben diesen Vorgang so gedeutet, daß Moleküle des Fe_2O_3 auf die Oberfläche des ZnO hinüberwandern. In der Tat sehen wir, daß in diesem Temperaturintervall bei den Präparaten mit großem ZnO-Überschuß die bei tieferen Temperaturen beobachtete Verminderung der Sorptionsfähigkeit ausbleibt, also eine solche Wirkung vorliegt, als ob die ZnO-Oberfläche ihre Sorptionsfähigkeit gesteigert hätte. Aber auch die in diesem Temperaturintervall gesteigerte Sorptionsfähigkeit der Präparate mit größerem Fe_2O_3-Überschuß erscheint uns verständlich; wir können uns vorstellen, daß an einer Fe_2O_3-Oberfläche, von welcher die Fe_2O_3-Moleküle zur Oberfläche eines anderen Stoffes (hier ZnO) abfließen, stärkere Oberflächenaktivierung erfolgt, als wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Die von uns schon früher zwischen etwa 400 bis etwa 550° angenommene Desaktivierung (= Periode *c*) zeigt auch hier bei allen Mischungsverhältnissen einen Durchgang durch ein Minimum der Sorptionsfähigkeit. Insbesondere sei hingewiesen auf die Gemische mit einem großen ZnO-Überschuß, wo z. B. unsere bei 550° aufgenommene *e*-Kurve wieder deutlich durch negative Werte hindurchgeht.

Die von uns schon früher zwischen etwa 550 und 600° angenommene zweite Aktivierung (Periode *d*), welche wir als eine Diffusion des Fe_2O_3 in das ZnO gedeutet haben, bildet sich in qualitativ ähnlicher Weise wie die erste Aktivierung ab.

Oberhalb der Temperatur von 600°, von wo ab wir die beginnende Bildung eines kristallisierten Zinkferrits (= Periode *e*) annehmen, sinken alle Sorptionskapazitäten.

Es ist auffallend, daß noch bei $t_1 = 900°$ zwar die Präparate in einem stöchiometrischen Verhältnis $1\,ZnO : 1\,Fe_2O_3$ und ebenso diejenigen mit einem Überschuß an ZnO sich kaum mehr von den in gleicher Weise vorbehandelten, aber ungemischten Komponenten unterscheiden, daß aber ein kleinerer Überschuß von Fe_2O_3 immer noch eine vergleichsweise Steigerung, ein großer Überschuß aber eine Veminderung der Sorptionskapazität bedingt.

Es sei schließlich noch der Vergleich der Abb. 23 mit der Abb. 11 angeregt; in der letzteren Abbildung sind die direkt beobachteten Werte (im Gegensatz zu Abb. 23 nicht vermindert um die Wirkung, welche die einzelnen ungemischten Komponenten hätten), eingetragen.

In der jüngsten Zeit hat K. Starke[1]) mit Hilfe der Emaniermethode von Otto Hahn die Oberflächen und deren Veränderungen auch an Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 untersucht. Ein Vergleich der dort in Abb. 3 (5. Feld von oben) für das Adsorptionsvermögen gegebenen Kurve stimmt weitgehend überein mit unserer hier zum Vergleich zuständigen Kurve für $t_1 = 25°$ unserer Abb. 23 (woselbst die Abszissenachse in entgegengesetzter Richtung als bei K. Starke aufgetragen ist). Ein derart übereinstimmendes Ergebnis wird durch die Feststellung von Fricke und Feichtner[2]) erklärlich, denen zufolge die Methode von Otto Hahn Einblicke in die Sekundärstruktur im weitesten Sinne liefert. Eine weitere gegenseitige Einordnung der Ergebnisse von K. Starke und der unsrigen soll bei einer nächsten Gelegenheit erfolgen.

---

[1]) K. Starke, Z. physik. Chem. Abt. B **37** (1937), 81.

[2]) R. Fricke u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 131.

9. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber Methanoldampf und die magnetischen Suszeptibilitäten von Berylliumoxyd/Eisenoxydgemischen

Versuche von Franz Jeitner

9 A. Die untersuchten Präparate

Das Berylliumoxyd wurde hergestellt, indem das „Berylliumkarbonat reinst" von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide, in einer Platinschale während 3 Stunden auf 1000° gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Präparat während 10 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt, dann in einzelnen Anteilen in der Achatreibschale gut zerrieben, dann durch ein Netz mit 1000 Maschen/cm² gedrückt und die gesamte, durch das Netz hindurchgegangene Menge gemeinsam 5 Stunden lang auf der Schüttelmaschine gemengt. Das so erhaltene Präparat wurde zur Herstellung der Mischungen verwendet.

Es wurden ferner Anteile dieses Präparates in einem Platintiegel in der Dauer von 6 Stunden auf verschieden hohe Temperaturen ($= t_1$) erhitzt, wobei genau die gleichen Verhältnisse wie bei der Darstellung der Mischungen eingehalten wurden. Die so vorerhitzten Präparate wurden nach dem Auskühlen unmittelbar, d. h. ohne neuerliches Zerreiben der Untersuchung zugeführt.

Das Eisenoxyd wurde hergestellt, indem das als Urtitersubstanz in der analytischen Chemie verwendete Präparat Eisenoxyd „Kahlbaum" während 10 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt, dann in einzelnen Anteilen in der Achatreibschale gut zerrieben und hierauf durch ein Sieb mit 9000 Maschen/cm² gedrückt wurde. Das in dieser Weise vorbehandelte Eisenoxyd wurde während 6 Stunden in einer Platinschale auf 800° erhitzt; dieses Erhitzen erfolgte in solchen Anteilen, daß der Boden der Schale stets mit einer etwa 0,5 cm dicken homogenen Schicht bedeckt war. Die erhaltenen Produkte wurden zusammengemischt, in den einzelnen Anteilen in der Achatreibschale zerrieben und dann abermals durch das Netz mit 9000 Maschen/cm² hindurchgedrückt; schließlich wurde die gesamte Menge in der Dauer von 5 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt. Das so erhaltene Präparat wurde zur Herstellung der Mischungen verwendet.

Es wurden Anteile dieses Präparates in einem Platintiegel in der Dauer von 6 Stunden auf verschieden hohe Temperaturen ($= t_1$) erhitzt, wobei auch hier die gleichen Verhältnisse wie bei der Darstellung der Mischungen eingehalten wurden. Die vorerhitzten Präparate wurden nach dem Auskühlen ohne neuerliches Zerreiben der Untersuchung zugeführt.

Die Darstellung der Oxydgemische erfolgte so, daß die in bezug auf ihre Darstellung vorhin beschriebenen Einzelkomponenten in dem molekularen Verhältnis $1\,BeO : 1\,Fe_2O_3$ eingewogen und während 10 Stunden auf der Schüttelmaschine gemengt wurden. Anteile dieses Präparates wurden in einem Platintiegel während 6 Stunden auf verschieden hohe Temperaturen ($= t_1$) erhitzt und nach dem Auskühlen ohne neuerliches Zerreiben der Untersuchung zugeführt.

9 B. Die Versuchsanordnungen

Die Versuchsanordnungen und die Bezeichnungsweisen sind, soweit sie die Sorptionsmessungen betreffen, die gleichen, wie sie in den Abschn. 2 B. und 6 B. verwendet wurden. Die magnetischen Messungen sind in der bisher stets verwendeten Anordnung durchgeführt worden.

9 C. Die Ergebnisse

der Messungen sind in den Tabellen 15—21 wiedergegeben. Die Tabellen 15, 16, 17 und 18 beziehen sich auf die Ergebnisse der

Tabelle 15

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) eingetragen, welche von einem auf $t_1°$ vorerhitzten Mole BeO bei $t_2 = 23{,}0°$ bei dem Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) sorbiert wurden

$t_1 =$	25°	300°	500°	700°	1000°
p (mm)					
1	0,251	0,231	0,213	0,231	0,172
2	0,283	0,260	0,243	0,253	0,196
3	0,302	0,277	0,255	0,266	0,210
4	0,315	0,289	0,265	0,275	0,221
5	0,324	0,298	0,273	0,282	0,229
10	0,352	0,329	0,302	0,307	0,252
15	0,370	0,346	0,320	0,322	0,278
20	0,384	0,358	0,334	0,334	0,323
25	0,396	0,369	0,346	0,345	0,459
30	0,406	0,379	0,358	0,354	
40	0,424	0,399	0,379	0,374	
50	0,444	0,417	0,399	0,395	
60	0,464	0,436	0,421	0,419	
70	0,489	0,455	0,...	0,472	

Tabelle 16

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) eingetragen, welche von einem auf $t_1°$ vorerhitzten Mole Fe_2O_3 bei $t_2 = 23{,}0°$ bei dem Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) sorbiert wurden

$t_1 =$	25°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	1000°
p (mm)									
1	0,294	0,218	0,310	0,130	0,289	0,318	0,294	0,229	0,158
2	0,376	0,337	0,388	0,336	0,335	0,385	0,354	0,321	0,190
3	0,406	0,383	0,417	0,370	0,358	0,419	0,385	0,356	0,206
4	0,429	0,408	0,437	0,394	0,378	0,442	0,409	0,378	0,217
5	0,449	0,424	0,455	0,412	0,397	0,461	0,428	0,396	0,227
10	0,513	0,480	0,519	0,480	0,471	0,530	0,497	0,464	0,265
15	0,563	0,524	0,571	0,537	0,519	0,586	0,550	0,514	0,296
20	0,605	0,561	0,618	0,582	0,560	0,632	0,592	0,554	0,323
25	0,642	0,596	0,656	0,619	0,594	0,674	0,628	0,587	0,349
30	0,676	0,630	0,691	0,652	0,624	0,710	0,657	0,618	0,376
40	0,739	0,682	0,752	0,712	0,681	0,775	0,709	0,677	0,424
50	0,791	0,722	0,813	0,774	0,738	0,845	0,762	0,740	0,478
60	0,889	0,787	0,907	0,933	0,806	0,956	0,840	0,851	0,577
70	1,080	0,868	1,008	1,136	0,918	1,078	0,930	0,976	0,696

Tabelle 17

In dieser Tabelle sind die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) eingetragen, welche von einem auf t_1^0 vorerhitzten Gemisch von 1 Mol BeO + 1 Mol Fe_2O_3 bei $t_2 = 23{,}0^0$ bei dem Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) sorbiert wurden

$t_1 =$	25°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	1000°
p (mm)									
1	0,595	0,468	0,659	0,575	0,655	0,703	0,660	0,594	0,392
2	0,698	0,689	0,744	0,670	0,733	0,790	0,729	0,655	0,521
3	0,749	0,752	0,777	0,716	0,769	0,842	0,767	0,696	0,617
4	0,778	0,793	0,807	0,753	0,796	0,876	0,797	0,731	0,640
5	0,801	0,831	0,836	0,785	0,820	0,898	0,824	0,755	0,660
10	0,891	0,941	0,939	0,889	0,907	0,991	0,913	0,836	0,752
15	0,958	1,008	1,010	0,955	0,966	1,056	0,972	0,894	0,838
20	1,004	1,069	1 075	1,011	1,011	1,114	1,021	0,939	0,914
25	1,047	1,123	1,131	1,058	1,052	1,163	1,067	0,977	0,979
30	1,088	1,178	1,180	1,102	1,091	1,206	1,110	1,010	1,033
40	1,170	1,284	1,269	1,186	1,165	1,283	1,197	1,074	1,134
50	1,243	1,383	1,358	1,275	1,240	1,362	1,286	1,140	1,228
60	1,337	1,472	1,477	1,413	1,321	1,634	1,379	1,298	1,313
70	1,473	1,564	1,558	1,563	1,402	2,054	1,494	1,535	1,401

Sorptionsmessungen, wobei die gleiche Form und Bezeichnungsweise wie in Abschn. 2 C. eingehalten ist. Die Tabelle 15 enthält die an den reinen Berylliumoxyden, die Tabelle 16 die an den reinen Eisenoxyden und die Tabelle 17 die an den Mischpräparaten 1 BeO : 1 Fe_2O_3 erhaltenen Ergebnisse. Die Tabelle 18 ergänzt die vorangehenden drei Tabellen, indem sie die niedrigsten und höchsten, meist aus dem Interpolationsbereich der vorangehenden Tabelle herausfallenden Werte bringt. Die Tabellen 19, 20 und 21 beziehen sich auf die magnetischen Messungen, das Schüttgewicht und die Farbe, wobei die gleiche Form und Bezeichnungsweise wie in Abschn. 5 C. eingehalten ist. Die Tabelle 19 enthält die an den reinen Berylliumoxyden, die Tabelle 20 die an den reinen Eisenoxyden und die Tabelle 21 die an den Mischpräparaten 1 BeO : 1 Fe_2O_3 erhaltenen Werte.

9 D. Die für die Auswertung erforderliche Darstellung der Ergebnisse

a) Betreffend die magnetischen Messungen

Die Tabelle 22 bringt in bezug auf das System BeO/Fe_2O_3 die gleichen Rechenwerte wie sie die Tabelle 8 (Abschn. 5 D., vgl. die dort gegebenen Erläuterungen) in bezug auf das System ZnO/Fe_2O_3 enthält.

b) Betreffend die Auswertung der Sorptionsergebnisse mit Hilfe der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme (Vgl. die Abschn. 2 D. und 6 D.)

Trägt man die in den Tabellen 15, 16 und 17 die die reinen Berylliumoxyde, Eisenoxyde und die stöchiometrischen Gemische

beider betreffenden p/n-Wertpaare in das LANGMUIR'sche Diagramm ein, so liegen diese Punkte meist auf zwei Geraden, welche sich irgendwo zwischen $p = 5$ und $p = 20$ mm unter einem stumpfen Winkel schneiden; ein solches Verhalten kann praktisch dann beobachtet werden, wenn zwei Arten von sorbierenden Stellen wirksam sind, welche in ihrer Qualität wesentlich verschieden sind. In manchen Fällen ist der Übergang aus der einen Geraden in die andere durch ein gebogenes Verbindungsstück gemildert. In allen Fällen beginnen sich die Kurven bei ansteigendem Druck p etwa oberhalb $p = 40$—50 mm gegen die Abszissenachse zu krümmen; wir sind hier in ein Druckgebiet gelangt, in welchem keine weitere Oberflächenadsorption, sondern eine Kondensation des Methanols in den Kapillaren erfolgt.

Entsprechend der Beobachtung, daß in dem LANGMUIR'schen

Tabelle 18

Ergänzung der Tabellen 15, 16 und 17 durch die gemessenen niedrigsten Wertpaare p/n.
Die Angaben über reines BeO bzw. reines Fe_2O_3 beziehen sich auf 1 Mol BeO bzw. 1 Mol Fe_2O_3.
Die das Gemisch betreffenden Angaben beziehen sich auf 1 Mol BeO + 1 Mol Fe_2O_3

t_1 =		25°		200°		300°		400°		500°		600°		700°		800°		1000°	
Präp.		p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n
Fe_2O_3		0,34	0,1895	0,44	0,1539	0,43	0,1979	0,93	0,1163	0,61	0,1582	0,22	0,2271	0,53	0,1944	0,34	0,1645	0,71	0,1425
		68,25	1,0439	69,40	0,8630	67,7	0,9846	67,60	1,0876	69,90	0,9174	68,20	1,0552	68,40	0,9156	68,25	0,9542	68,10	0,6723
BeO		0,29	0,0333	—	—	0,28	0,0474	—	—	0,39	0,0574	—	—	0,37	0,0562	—	—	0,33	0,0625
		0,35	0,0899	—	—	0,385	0,1269	—	—	0,49	0,1471	—	—	0,55	0,1689	—	—	0,8	0,1645
		0,5	0,1655	—	—	0,80	0,2215	—	—			—	—			—	—		
		72,30	0,4958	—	—	74,20	0,4634	—	—	54,15	0,4084	—	—	72,10	0,4863	—	—	25,50	0,5019
BeO-Fe_2O_3		0,14	0,2704	0,74	0,2034	0,5	0,1941	0,37	0,2542	0,31	0,2473	0,19	0,2617	0,35	0,2231	0,14	0,2818	0,083	0,3137
		0,9	0,5855	1,1	0,5457	1,0	0,6595	1,0	0,5752	0,7	0,6136	0,4	0,6235	0,6	0,5932	0,75	0,5656		
		71,25	1,4906	67,60	1,5420	68,65	1,5439	68,60	1,5422	67,55	1,3821	65,65	1,8841	68,60	1,4749	68,90	1,5096	69,65	1,3971

Tabelle 19

Die magnetischen Suszeptibilitäten (= χ) und Schüttgewichte (= ϱ) der Berylliumoxyde

t_1	ϱ	$\chi \cdot 10^6$ bei der Stromstärke		
		4 A	5 A	Mittelwert
25°	0,6535	− 1,19	− 1,20	− 1,20
300	0,6583	− 1,36	− 1,32	− 1,34
500	0,6385	− 1,26	− 1,26	− 1,26
700	0,6360	− 1,37	− 1,36	− 1,37
1000	0,6943	− 1,26	− 1,23	− 1,25

Tabelle 20

Die magnetischen Suszeptibilitäten (= χ) und Schüttgewichte (= ϱ) der Eisenoxyde

t_1	ϱ	$\chi \cdot 10^6$ bei der Stromstärke			Farbe
		1 A	1,5 A	Mittelwert	
25°	3,0096	25,90	25,70	25,80	10 *pl*
200	3,0186	26,37	26,08	26,22	10 *pl*
300	3,0576	26,77	26,67	26,72	10 *pl*
400	3,0529	26,51	26,48	26,50	11 *pl*
500	3,0973	26,42	26,40	26,41	11 *pl*
600	3,0583	27,66	27,34	27,50	11 *pl*
700	2,9628	26,27	26,18	26,22	11 *pl*
800	2,8600	26,63	26,56	26,59	12 *pl*
1000	2,6457	36,37	36,16	36,26	13 *pi*

Tabelle 21

Die magnetischen Suszeptibilitäten (= χ) und Schüttgewichte (= ϱ) der Präparate 1 BeO : 1 Fe_2O_3

t_1	ϱ	$\chi \cdot 10^6$ bei der Stromstärke			Farbe
		1 A	1,5 A	Mittelwert	
25°	2,4156	21,79	21,87	21,83	12 *nl*
200	2,442	23,01	22,65	22,83	12 *nl*
300	2,4012	23,46	23,46	23,46	12 *nl*
400	2,3676	22,79	22,80	22,80	12 *nl*
500	2,418	23,35	23,25	23,30	12 *nl*
600	2,3105	24,12	24,06	24,09	9 *pl*
700	2,2967	23,85	23,83	23,84	10 *pl*
800	2,2415	24,81	24,75	24,78	11 *pl*
1000	1,8042	129,38	105,88	nicht konst.	13 *lg*

Diagramm innerhalb des hier betrachteten Bereiches sich die $(p/n)/(n)$-Wertpaare auf zwei Geraden abbilden, wird man auch zwischen zwei verschiedenen Sorten von sorbierenden Stellen und den zugehörigen Konstanten unterscheiden müssen. Die sorbierenden Stellen mit der besseren Sorptionsqualität sind es, welche bei den niederen

Tabelle 22

Rechenwerte zu den magnetischen Messungen an verschieden hoch vorerhitzten Präparaten von dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis 1 BeO : 1 Fe_2O_3

1	2	3	4	5	6
t_1 = Temperatur der Vorerhitzung	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{BeO} \cdot 10^6$	$\chi'_{Fe_2O_3} \cdot 10^6$	$\chi_{Fe_2O_3} \cdot 10^6$	$(\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3}) \cdot 10^6$
25°	21,83	− 1,20	25,44	25,80	− 0,36
200	22,83	− 1,29	26,61	26,22	+ 0,39
300	23,46	− 1,34	27,35	26,72	+ 0,63
400	22,80	− 1,30	26,57	26,50	+ 0,07
500	23,30	− 1,26	27,15	26,41	+ 0,74
600	24,09	− 1,31	28,08	27,50	+ 0,58
700	23,84	− 1,37	27,80	26,22	+ 1,58
800	24,78	− 1,31	28,86	26,59	+ 2,27
1000	(105,9)	− 1,25	122,72	36,26	+ 86,46

Drucken den Hauptanteil der Sorption besorgen; wir bezeichnen die darauf bezüglichen Konstanten mit dem Index 1; die Größen $\varkappa_1$ und K_1 wurden gerechnet, indem die durch $p = 1$ mm und $p = 5$ mm in dem LANGMUIR'schen Diagramm festgelegten Punkte durch eine Gerade verbunden wurde, (was auch immer der tatsächlichen Beobachtung entspricht) und der Neigungswinkel und der Abschnitt auf der Ordinatenachse zur Grundlage der Rechnung gewählt wurden. Die sorbierenden Stellen mit schlechterer Sorptionsqualität sind es, welche bei den höheren Drucken den Hauptanteil der Sorption besorgen; wir bezeichnen die darauf bezüglichen Konstanten mit dem Index 2; in der gleichen Weise wie früher sind die Größen $\varkappa_2$ und K_2 gerechnet aus der Verbindungsgeraden zwischen den bei $p = 20$ mm und $p = 30$ mm liegenden Punkten.

c) Betreffend die Struktur der Kapillaren

Für die verschiedenen Präparate und die verschiedenen Durchmesserbereiche sind die Δn-Werte in der gleichen Weise wie dies in den Abschn. 2 D. und 6 D. angegeben ist, gerechnet worden.

In der Abb. 24 ist in gleicher Weise wie in Abb. 3 auf der Abszissenachse die Temperatur (= t_1) der Vorerhitzung des Präparates aufgetragen. Da alle auf diese Abszissenachse bezogenen Kurven ein unübersichtliches Bild ergeben würden, ist eine Teilung vorgenommen und die gleiche Abszissenachse zweimal nebeneinander gezeichnet worden. Auf den Ordinatenachsen sind die Δn-Werte aufgetragen, wobei sich im linken Teil der Abbildung die gestrichelten Kurven auf $\Delta D. 10^7 = 1 \pm 0{,}5$, die schwach voll ausgezogenen Kurven auf $2 \pm 0{,}5$ und die stark voll ausgezogenen Kurven auf $3 \pm 0{,}5$ beziehen, während sich

im rechten Teil der Abbildung die stark voll ausgezogenen Kurven auf $\Delta D.\ 10^7 = 3 \pm 0{,}5$ (diese Kurven werden hier für die Zwecke eines unmittelbaren Vergleiches wiederholt), die schwach voll ausgezogenen

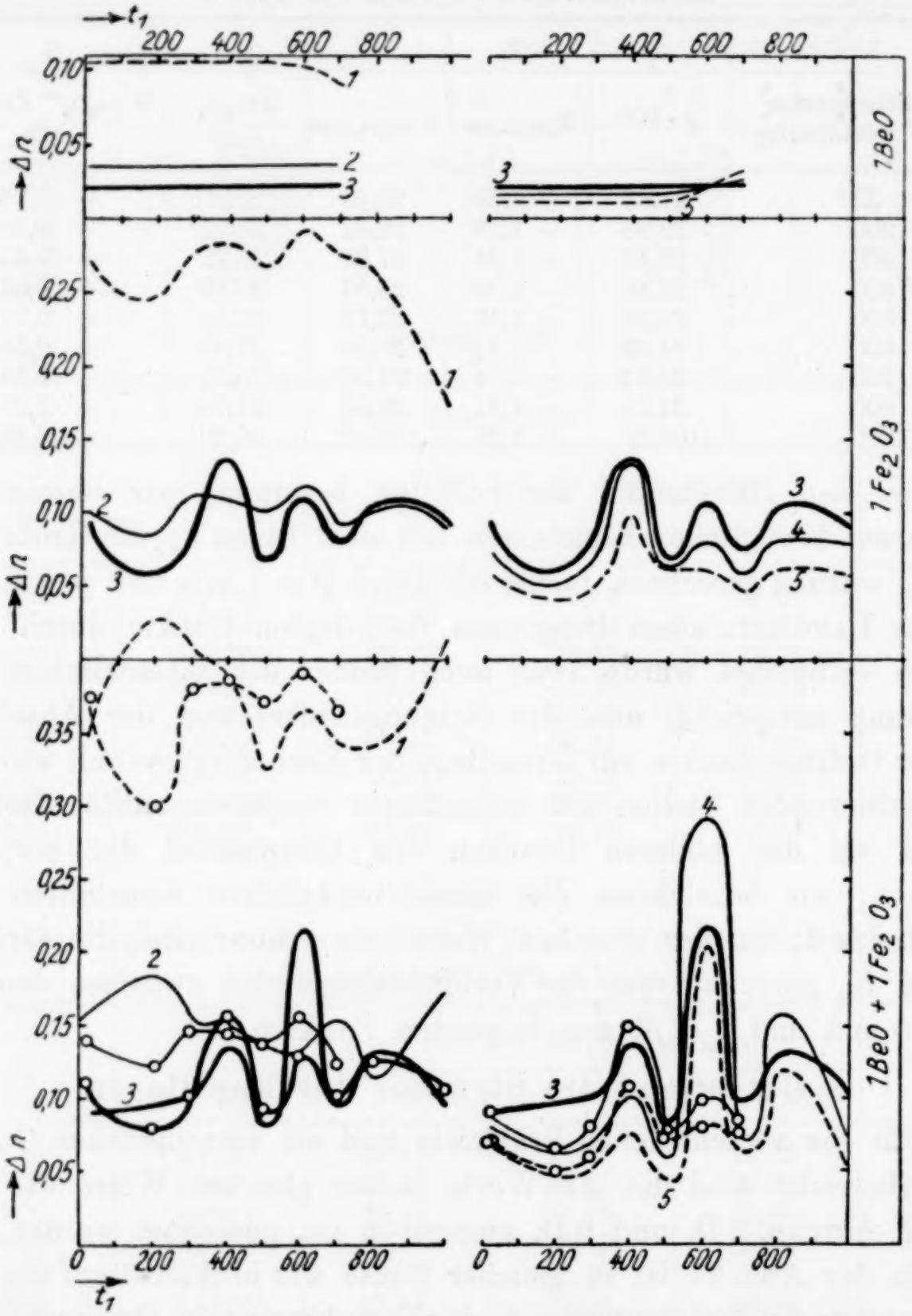

Abb. 24. Veränderungen der Kapillarvolumina von Kapillaren verschiedenen Durchmessers während ansteigender Erhitzung von BeO bzw. Fe_2O_3 bzw. 1 BeO + 1 Fe_2O_3

auf $4 \pm 0{,}5$ und die gestrichelten auf $5 \pm 0{,}5$ beziehen. Der obere Teil der Abbildung bezieht sich auf 1 Mol BeO, der mittlere Teil auf 1 Mol Fe_2O_3 und der untere auf das Gemisch von 1 Mol BeO + 1 Mol Fe_2O_3. — Man kann also der Abbildung entnehmen, wie sich für jedes Präparat einer bestimmten Zusammensetzung das in einem

bestimmten Durchmesserintervall liegende Porenvolumen im Verlaufe der fortschreitenden Erhitzung ändert. — In dem unteren Teil der Abbildung sind überdies diejenigen Kurven gezeichnet, welche sich ergeben würden, wenn das Berylliumoxyd und das Eisenoxyd in unvermischtem Zustand, aber sonst der Menge und Vorbehandlung nach in der gleichen Weise wie bei den Mischpräparaten als Sorbens vorliegen würden. Bei diesen Kurven ist die Bezugnahme auf den Durchmesserintervall durch die gleiche Zeichnungsart (gestrichelt, schwach und stark voll), wie früher angegeben, zum Ausdruck gebracht; es sind jedoch in diesem Fall die den Versuchstemperaturen entsprechenden Punkte eingeringelt. Diese Kurven sind rechnerisch dadurch erhalten, daß die für 1 Mol BeO und die für 1 Mol Fe_2O_3 zuständigen Kurven addiert wurden. Die Abweichungen dieser Kurven von den entsprechenden, direkt den gemischten Präparaten zukommenden, geben eine Beschreibung der spezifischen Wechselwirkung zwischen dem Berylliumoxyd und dem Eisenoxyd als Folge ihres Vermengens und Erhitzens in diesem Zustande.

d) Die übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse und Rechenwerte

ist in der Abb. 25 erfolgt. Allen Feldern gemeinsam ist die Abzissenachse, auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1$) aufgetragen ist. In dem Felde *a* ist auf der Ordinatenachse die magnetische Massensuszeptibilität $\cdot 10^6 = \chi \cdot 10^6$ aufgetragen. Die beiden schwach ausgezogenen Kurven beziehen sich auf diejenigen Werte, welche an dem reinen Berylliumoxyd und dem reinen Eisenoxyd gemessen wurden. Die stark voll ausgezogenen Kurven auf die Werte, welche an den Gemischen 1 BeO : 1 Fe_2O_3 erhalten wurden. In dem Felde *b* sind die Werte $(\chi'_{Fe_2O_3} - \chi_{Fe_2O_3})$ (Tabelle 22, Kolonne 6) aufgetragen; diese Kurve stellt somit ein Maß dar für die Verschiedenheiten der magnetischen Massensuszeptibilität eines reinen Eisenoxyds und eines mit Berylliumoxyd vermischten und dann in gleicher Weise vorerhitzten Eisenoxyds. In dem Felde *c* sind die Veränderungen der Farben innerhalb des 24-teiligen Ostwald'schen Farbkreises gezeichnet; die schwach voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf das reine Eisenoxyd (Tabelle 20, letzte Kolonne), die stark voll ausgezogene Kurve auf das Gemisch 1 BeO : 1 Fe_2O_3 (Tabelle 21, letzte Kolonne). In den Feldern *d*, *e* und *f* sind auf der Ordinatenachse die Anzahl Millimole CH_3OH ($= n$) aufgetragen, welche von 1 Mol BeO (Feld *d*) bzw. 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *e*) bzw. 1 Mol BeO + 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *f*)

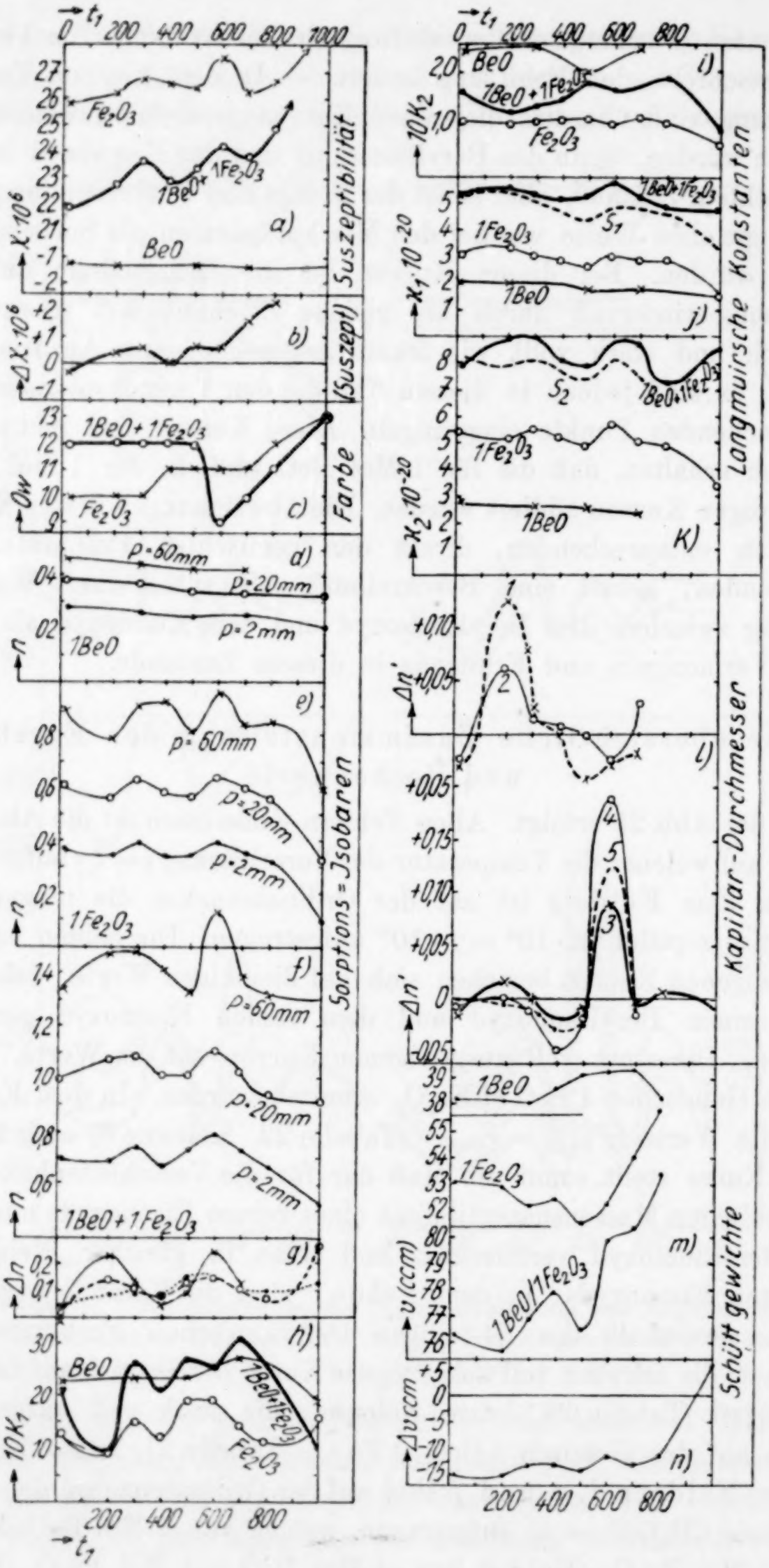
Suszeptibilität
(Suszept.)
Farbe
Sorptions-Isobaren
Longmuirsche Konstanten
Kapillar-Durchmesser
Schütt gewichte
BeO
1BeO + 1Fe2O3
Fe2O3
1BeO
1Fe2O3
p = 60mm
p = 20mm
p = 2mm
S1
S2
t1

Abb. 25

bei den konstanten Methanoldampfdrucken $p = 2$, bzw. $p = 20$, bzw. $p = 60$ mm aufgenommen werden. Die Unterlage für diese Kurven geben die entsprechenden Reihen der Tabellen 15, 16 und 17. In dem Feld *g* sind auf der Ordinatenachse die Werte Δn aufgetragen, d. s. die an dem Gemisch (1 BeO + 1 Fe_2O_3) beobachteten Mengen adsorbierten Methanols (Feld *f*), vermindert um die Summe der an 1 Mol BeO (Feld *d*) und 1 Mol Fe_2O_3 (Feld *e*) adsorbierten Methanolmenge. Diese Kurven geben also diejenigen Werte an, um welche das Gemisch mehr sorbiert, als es die einzelnen Komponenten mit der gleichen Temperaturvorbehandlung tun würden. Die punktiert ausgezogene Kurve bezieht sich auf den konstanten Methanoldampfdruck von 2 mm, die gestrichelte auf einen solchen von 20 mm und die vollausgezogene auf einen solchen von 60 mm. In dem Feld *h* sind die Werte K_1, in dem Felde *i* die Werte K_2 auf den Ordinaten eingetragen, so wie sie sich bei der Auswertung nach LANGMUIR ergeben. In der gleichen Weise sind in dem Feld *j* die Werte $\varkappa_1$ und in dem Feld *k* die Werte $\varkappa_2$ auf der Ordinaten aufgetragen. In den Feldern *j* und *k* sind außerdem noch (stark gestrichelt) die Kurven *S* eingetragen, welche eine Summierung der in dem gleichen Felde für 1 BeO und 1 Fe_2O_3 gezeichneten Kurven darstellen. In dem Felde *l* sind in der gleichen Weise wie in Abb. 24 auf der Ordinatenachse die Werte $\Delta n'$ aufgetragen, wobei $\Delta n'$ bedeutet die dem Gemische 1 BeO + 1 Fe_2O_3 zukommenden Δn-Werte, vermindert um die Summe der 1 Mol BeO und 1 Mol Fe_2O_3 zukommenden Δn-Werte. Diese für $D \cdot 10^7$ cm = 1, 2, 3, 4, 5 (jedesmal $\pm$ 0,5) gezeichneten Kurven geben ein unmittelbares Bild, in welcher Weise sich das Porenvolumen bei dem Erhitzen des Gemisches anders verhält, als wenn jede Komponente für sich erhitzt wird. In dem Feld *m* sind die Volumina = *v* cm³ aufgetragen, welche 1 Mol des geschütteten und geklopften Pulvers von BeO bzw. Fe_2O_3 bzw. das Gemisch beider einnimmt. Die Grundlage für die Berechnungen sind die in den Tabellen 19, 20 und 21 in den Kolonnen ϱ angegebenen Werte (ϱ = „Schüttgewicht" = Gewicht von 1 cm³ des Pulvers). In dem Felde *n* ist von der im Felde *m* für das Gemisch 1 BeO/1 Fe_2O_3 enthaltenen Kurve die Summe der Kurven für 1 BeO und 1 Fe_2O_3 subtrahiert. Diese Kurve gibt also

Erklärung zu nebenstehender Abb. 25: Veränderungen der magnetischen Suszeptibilität, der Farbe, der Sorptionsfähigkeiten gegenüber CH_3OH-Dampf, der Schüttgewichte und der daraus ermittelten Rechenwerte von BeO bzw. Fe_2O_3 bzw. 1 BeO + 1 Fe_2O_3 in der Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung.

an, wieviel das Gemisch von 1 Mol BeO und 1 Mol Fe_2O_3 mehr Raum ($= \Delta v$ cm³) beansprucht als die Summe der Raumbeanspruchung des Pulvers von 1 Mol BeO und 1 Mol Fe_2O_3 beträgt.

9 E. Auswertung

Die vorliegenden Untersuchungen betreffen Gemische von Berylliumoxyd und Eisenoxyd im stöchiometrischen Verhältnis. Jede dieser beiden Komponenten ist für sich so hoch erhitzt worden, daß man eine praktisch vollständige Ausheilung der Gitterbaufehler und sonstiger Anomalien im Kristallgitter erhofft wurde (bzgl. BeO vgl. den folgenden Abschn. a); hierauf ist jede Komponente für sich in der Reibschale weitgehend zerrieben worden, sodann erfolgte eine Mischung der beiden Komponenten ohne neuerliches gemeinsames Zerreiben. Anteile dieser Mischung wurden immer während gleicher Zeiten und unter sonst gleichen Umständen auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzt. Hierauf wurde an einer Reihe von Eigenschaften geprüft, in welcher Weise sich dieselben mit allmählich steigenden Temperaturen der Vorerhitzung verändern. Sollen die dabei gewonnenen Beobachtungen zu einem modellmäßigen Bild und zu den Gesetzmäßigkeiten über die bei der Erhitzung stattgefundenen Vorgänge führen, so ist es notwendig, sich zunächst ein Bild darüber zu machen, welche Vorgänge ablaufen, wenn man die gesunden, jedoch fein zerriebenen Kristalle der einzelnen Komponenten für sich allein allmählich erhitzt. Erst der Vergleich dieser Einzelvorgänge mit denjenigen, welche in einer gegenseitigen Mischung stattfinden, kann ergeben, welche Art von Vorgängen durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten innerhalb der Mischung bedingt sind.

a) Das reine Berylliumoxyd

Über das reine Berylliumoxyd findet man kaum diesbezügliche Angaben in der Literatur. Der Schmelzpunkt wird nach zuverlässigen Bestimmungen mit 2834° angegeben. Demnach wäre nach der Tammann'schen Regel[1]) die Temperatur der in merklichem Ausmaße beginnenden „inneren Diffusion“ $T_Z = 0{,}52\,(2834 + 273) = 1597°$ absolut oder **1324° C.** Das ist eine Temperatur, welche weit oberhalb des von uns untersuchten Temperaturgebietes liegt. Nach Hüttig [92. Mitteilung[2])] ist die Temperatur der in merklichem Ausmaße beginnenden Diffusion innerhalb der Oberfläche von Oxyden

[1]) G. Tammann, Z. angew. Chem. **39** (1926), 869.

[2]) G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 251 (vgl. auch Abschnitt 8E. der vorliegenden Mitteilung).

schätzungsweise $= T'_Z = 0{,}5\, T_Z$, das wäre also in unserem Fall $T'_Z = 0{,}5 \cdot 1597 = 798^0$ absolut oder **525° C.** Nun kann auch nach unseren Versuchsergebnissen etwa bis zu der Temperatur $t_1 = 500^0$ keinerlei merkliche Veränderung an irgendeiner Eigenschaft festgestellt werden, lediglich die Sorptionsisobaren (Abb. 25, Feld *d*) und die $\varkappa_2$-Werte (Abb. 25, Feld *k*) zeigen einen schwachen Abfall. Anders ist es bei etwa 500°. Der bis dahin horizontale Verlauf der Kurven ändert vielfach in diesem Gebiete seine Richtung (Abb. 24 oberer Teil, sehr deutlich bei der für $D = 5 \cdot 10^{-7}$ und auch $4 \cdot 10^{-7}$ gezeichneten Kurve; Abb. 25 die das reine Berylliumoxyd betreffenden Kurven der Felder *h*, *i*, *j*; in dem Feld *m* beginnt die Abweichung von dem horizontalen Verlauf schon bei etwas niedrigeren Temperaturen). Da also ungefähr bei 500° die erste nachweisbare Veränderung der Oberfläche beobachtet wird, so ist es naheliegend, diese mit den ersten Platzwechselerscheinungen innerhalb der Oberfläche des Berylliumoxyds in Zusammenhang zu bringen.

Die Analyse der Sorptionskurven nach Langmuir vermag über das Wesen dieses Vorganges einige Anhaltspunkte zu geben. Wir müssen auf dieser Grundlage unterscheiden zwischen zwei Sorten sorbierender Stellen: Eine solche Unterscheidungsmöglichkeit der gesamten sorbierenden Oberfläche in zwei qualitativ verschieden sorbierende Stellen hat auf Grund der Langmuir'schen Auswertung sich immer dort ergeben, wo Oxyde vorlagen, welche durch direkte Umwandlung aus einer anderen festen Phase entstanden sind, so bei den Entwässerungsprodukten des Nadeleisenerzes [1]), ferner bei Zinkoxyden, Eisenoxyden und Systemen, welche aus diesen beiden Komponenten bestehen (vgl. Abschn. 2 und 6 der vorliegenden Mitteilung).

Eine solche Unterscheidung machen bereits Schwab und Pietsch, wenn sie in einer Oberfläche zwischen der Reaktionsfähigkeit und der katalytischen Wirksamkeit der eigentlichen „glatten" Oberflächenmoleküle und den in den Kanten und Rissen der Oberfläche sitzenden „rauhen" Molekülen unterscheiden. Da die letzteren die reaktiveren sind, so wären sie unseren sorbierenden Stellen der ersten Art, die glatten Oberflächenmoleküle hingegen den sorbierenden Stellen der zweiten Art zuzuordnen. In sinngemäßer Übereinstimmung mit den Vorstellungskreisen von Pietsch und Schwab würde es stehen, wenn man als Deutung für die reaktiveren Stellen auch Kristallbaufehler in der Oberfläche zuläßt.

[1]) 100. Mitteilung: G. F. Hüttig u. K. Neumann, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 226 f.

Über das von uns verwendete Berylliumoxydpräparat läßt sich nun auf Grund der vorigen Darlegungen folgendes sagen: Zunächst ist es nicht sichergestellt, daß die Erhitzung des als Ausgangspräparat dienenden Berylliumcarbonates auf 1000° (vgl. den Abschnitt über die Darstellung der Präparate) zu einem Berylliumoxyd mit ausgeheilten Kristallbaufehlern geführt hat, da gemäß den obigen Überlegungen ein solcher Ausheilungsprozeß mit merklicher Geschwindigkeit erst bei Temperaturen oberhalb 1300° stattfinden würde. Für unser auf 1000° vorerhitztes und nachher in der Reibschale gut zerriebenes Berylliumoxyd wurde das Verhältnis $\varkappa_1 : \varkappa_2$ ziemlich genau wie 2:3 beobachtet (Abb. 25, Felder *j* und *k*), was nach der LANGMUIR'schen Deutung auch das Verhältnis in der Anzahl der sorbierenden Stellen der ersten und zweiten Art darstellt. Es fällt auf, daß demnach die Anzahl der sorbierenden Stellen der ersten Art gar nicht so sehr geringer wäre als die Anzahl der sorbierenden Stellen der zweiten Art; dies scheint uns eher dafür zu sprechen, daß die gut sorbierenden Stellen (allenfalls durch rythmisch verteilte) Gitterbaufehler in der Oberfläche bedingt sind. Nach den Ergebnissen, welche an den Präparaten des Systems ZnO/Fe_2O_3 ausgeführt wurden (Abschnitt 3 E. und 7 E.), sind es auch die gut sorbierenden Stellen, welche die Träger der katalytischen Wirksamkeit sind. Im Gegensatz zu der sich nicht allzusehr voneinander unterscheidenden Anzahl der beiden Arten von sorbierenden Stellen muß ihre qualitative Verschiedenheit als recht erheblich bezeichnet werden; es wurde nämlich das Verhältnis $K_1 : K_2$ etwa wie 23:2,3, also um eine Zehnerpotenz verschieden, beobachtet. Eine so große Verschiedenheit in dem qualitativen Charakter bei einer geringen Verschiedenheit in der Anzahl der Stellen gibt auch die Voraussetzungen, unter denen die in dem LANGMUIR'schen Diagramm gezeichnete Kurve sich praktisch aus zwei geradlinigen Ästen zusammensetzt.

Es sei auch versucht, sich auf der LANGMUIR'schen Grundlage eine Vorstellung über die absolute Größe der Oberfläche des Berylliumoxydpräparates zu machen. Es ist nämlich eine wesentliche Voraussetzung der von uns verwendeten LANGMUIR'schen Gleichung, daß die Sorption in einer monomolekularen Schicht erfolgt. Da das spezifische Gewicht des flüssigen Methanols = 0,7915 ist, so nimmt 1 Mol Methanol (= 32,04 g) den Raum von 40,47 cm^3 ein. Denkt man sich diesen Raum in Form eines Würfels, so ist der Flächeninhalt einer solchen Würfelfläche = $(40{,}47)^{2/3} = 11{,}79\ cm^2$. Da in 1 Mol Methanol $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Moleküle CH_3OH sind, so werden in der eben betrachteten Würfelfläche durchschnittlich $(6{,}06 \cdot 10^{23})^{2/3} = 7{,}161 \cdot 10^{15}$ Moleküle liegen. Demnach werden in $1\ cm^2 = (7{,}161 \cdot 10^{15}) : 11{,}79 = 6{,}073 \cdot 10^{14}$ Moleküle liegen. Da es nach den Daten der Abb. 25 (Felder *j* und *k*) bei unserem nicht vorerhitzten

Berylliumoxyd pro Mol insgesamt $2 \cdot 10^{20} + 3 \cdot 10^{20} = 5 \cdot 10^{20}$ sorbierende Stellen gibt, so ist die Anzahl cm^2 pro 1 Mol BeO = $(5 \cdot 10^{20}) : (6{,}073 \cdot 10^{14}) = 8{,}233 \cdot 10^5$. Da 1 Mol BeO = 25,02 g BeO sind, so ist die Oberfläche von 1 g BeO = $(8{,}233 \cdot 10^5) : 25{,}02 = 3{,}292 \cdot 10^4\ cm^2$, also rund 3,3 m^2, welche Gesamtfläche im Verhältnis von 2:3 zwischen die sorbierenden Stellen der ersten und zweiten Art aufgeteilt gedacht werden muß. Für einen Vergleich mit diesem Ergebnis ist auch die folgende Überlegung interessant: Es wurde eben unterstellt, daß 1 Mol BeO rund $5 \cdot 10^{20}$ sorbierende Stellen hat. Im Sinne des LANGMUIR'schen Vorstellungskreises sind also zu einer vollständigen Besetzung $5 \cdot 10^{20}$ Moleküle $CH_3OH = (5 \cdot 10^{20}) : (6{,}06 \cdot 10^{23}) = 8{,}25 \cdot 10^{-4}$ Mole CH_3OH = 0,825 Millimole CH_3OH erforderlich. Da wir aber schon eine beginnende Kapillarkondensation bei einer Methanolmenge von etwa 0,4 Millimolen feststellen konnten, so würde dies bedeuten, daß eine solche Kondensation bereits beginnt, bevor noch eine praktisch vollständige adsorptive Absättigung aller Sorptionsstellen erfolgt ist.

Wird das vorangehend gekennzeichneten Berylliumoxyd erhitzt, so treten bis etwa 500° keine nennenswerten Änderungen ein. Die Vorgänge, welche etwa von 500° ab verlaufen, lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß von da ab eine deutliche Beweglichkeit der Moleküle innerhalb der Oberfläche einsetzt. Die Gitterlücken oder die Risse in der Oberfläche beginnen sich zu schließen, was zu einer Verminderung der Anzahl der sorbierenden Stellen erster Art führt (vgl. in der Abb. 25 Feld *j* den kleinen, aber deutlichen Abfall der Kurve BeO bei etwa 500°) und gleichzeitig auch eine Verminderung der engsten Kapillarräume (vgl. Abb. 24 oberer Teil, die den Kapillardurchmesser $D = 1 \cdot 10^{-7}$ cm betreffende Kurve) und dementsprechend auch eine Vergrößerung der breiteren Kapillarräume (vgl. Abb. 24 oberer Teil, die den Kapillardurchmesser $D = 4 \cdot 10^{-7}$ cm und insbesondere $D = 5 \cdot 10^{-7}$ cm betreffenden Kurven) bewirkt. Daß hierbei gleichzeitig die Qualität der sorbierenden Stellen zweiter Art vorübergehend durch ein Minimum hindurchgeht (Abb. 25, Feld *i*) und die Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art (Abb. 25, Feld *h*), sowie auch das Volumen des geschütteten Pulvers (vgl. Abb. 25, Feld *m*) zu einem vorübergehenden Maximum anzusteigen beginnen, scheint es dafür zu sprechen, daß hier auch das „Prinzip von dem falsch zugeknöpften Rock“ [1]) in Erscheinung tritt.

b) Das reine Eisenoxyd

Bezüglich eines hochgeglühten und nach dem Auskühlen gepulverten Eisenoxyds ist das Verhalten bei einer neuerlichen allmählichen Temperatursteigerung bereits in den Abschnitten 2 E. *α*,

[1]) 103. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. IIb, **145** (1936), 652.

7 E. und 8 E. b behandelt worden. Vereinigt man die dort angestellten Erfahrungen mit den vorliegenden Versuchsergebnissen von JEITNER, so ergibt sich das folgende zusammenfassende Bild:

Da die untersuchten Eisenoxydpräparate vor dem Zerreiben auf 800° erhitzt wurden, und da eine merkliche innere Diffusion bereits bei etwa 500° stattfindet, so ist man sicher, daß die von uns untersuchten Eisenoxydpräparate vor ihrem Zerpulvern mit keinen nennenswerten Fehlern im Kristallgitter behaftet waren.

Die Analyse der Sorptionskurven nach LANGMUIR, welche an dem gepulverten, aber noch nicht wieder vorerhitzten Eisenoxyd ($t_1 = 25°$) vorgenommen wurde, zeigt, daß wir auch hier innerhalb der sorbierenden Stellen zwischen den besser sorbierenden Stellen der „ersten Art" und den schlechter sorbierenden Stellen der „zweiten Art" zu unterscheiden haben. Ihrer Anzahl nach verhalten sich die beiden, in dem von JEITNER benützten Präparat (Abschnitt 9 A.) wie $\varkappa_1 : \varkappa_2 = 3{,}1 : 5{,}4$ (vgl. Abb. 25, Felder *j* und *k*) oder wie 2 : 3,4, ein Verhältnis, das dem bei dem Berylliumoxyd gefundenen nicht unähnlich ist. Auch die das Güteverhältnis kennzeichnende Relation $K_1 : K_2 = 12{,}5 : 1{,}01$ (vgl. Abb. 25, Felder *h* und *i*) ist ähnlich dem bei Berylliumoxyd gefundenen. Auf der gleichen Grundlage, wie sie früher bei dem Berylliumoxyd entwickelt wurde, ergibt sich, daß die Gesamtoberfläche von 1 Mol $Fe_2O_3 = 14{,}00 \cdot 10^5$ cm² beträgt (für 1 Mol BeO wurde erhalten $8{,}233 \cdot 10^5$ cm²) und also von 1 g $Fe_2O_3 = 0{,}8764 \cdot 10^4$ cm² (für 1 g BeO wurde erhalten $3{,}292 \cdot 10^4$ cm²).

Die Veränderungen, welche das Eisenoxyd im Verlaufe, der nun folgenden allmählich ansteigenden Erhitzung erleidet, sind die folgenden:

Es sei zunächst auf die Übereinstimmung der Abb. 3, Feld *b* einerseits und der Abb. 25, Feld *e* andererseits hingewiesen. Es ergibt sich ferner in dem Temperaturintervall von **20°** bis **200°**: das Vorherrschen und die Zunahme eines „Abdeckungseffektes". Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen (Abschnitt 8) zeigen eine kleine Abnahme; da dieser Effekt bei den Versuchen mit Eosin wesentlich größer als bei denjenigen mit Kongorot ist, so kann angenommen werden, daß er in einer Verschmälerung derjenigen Zwischenräume besteht, in welchen zwar noch die kleinen Eosinmoleküle, aber nicht mehr die großen kolloiden Kongorotmoleküle eindringen können. Diese Aussagen erfahren durch die vorliegenden Untersuchungen von JEITNER eine Präzisierung. Von

dieser Porenschrumpfung werden die Kapillaren mit dem Durchmesser $D = 2$ und $3 \cdot 10^{-7}$ cm stärker betroffen als diejenigen mit dem Durchmesser $D = 4$ und $5 \cdot 10^{-7}$ cm; möglicherweise zeigen die Kapillaren mit dem Durchmesser $2 \cdot 10^{-7}$ cm in dieser Beziehung ein Maximum der Schrumpfung, wohingegen auch die engeren Kapillaren geringere Schrumpfungswerte aufweisen (Abb. 24, mittlerer Teil). Im Zusammenhang damit nimmt auch das Schüttvolumen etwas ab (Abb. 25, Feld *m*), ferner die Sorptionskapazität gegenüber Methanoldampf (Feld *e*), die letztere aber in merklicherem Ausmaße nur dort, wo bereits Kapillarkondensation eintritt, und schließlich zeigt auch schon die magnetische Suszeptibilität einen sehr kleinen, aber reellen Anstieg. Die Anzahl der sorbierenden Stellen erster Art ($\varkappa_1$, Feld *j*) nimmt etwas zu, die der zweiten Art ($\varkappa_2$, Feld *k*) eher etwas ab. Die Güte der sorbierenden Stellen erster Art (K_1, Feld *h*) sinkt etwas, diejenige der zweiten Art (K_2, Feld *i*) bleibt hingegen unverändert.

Diese Unveränderlichkeit der Qualität der sorbierenden Stellen der zweiten Art bleibt innerhalb des experimentellen Fehlers, in dem Temperaturbereich von 20—800° erhalten; erst oberhalb 800°, wo bereits die Oberfläche durch eine Sauerstoffabgabe verändert wird, tritt die erste Inkonstanz ein. Wenn wir die sorbierenden Stellen der zweiten Art der glatten, nicht aufgerauhten, fehlerfreien Kristalloberfläche zuschreiben, so bezieht sich das bei den aus einer Komponente bestehenden Systemen auf einen definierten Zustand, der bei einer bestimmten Temperatur unabhängig von der inzwischen erfolgten Hitze- und sonstigen Behandlung immer wieder in der gleichen Definiertheit erhalten wird. Die Menge der glatten Oberflächenmoleküle kann sich dabei ändern, nicht aber ihre Qualität. Demnach käme dem Wert K_2 für ein Einkomponentensystem der Charakter einer Naturkonstante zu, welche das Verhalten der glatten Oberflächenmoleküle dieses reinen Stoffes als Sorbens gegenüber einem definierten Sorptiv bestimmt. In dem von uns gewählten Maß-System beträgt für das Eisenoxyd in seinem Verhalten als Sorbens gegenüber Methanoldampf bei 23° dieser Wert $K_2 = 0{,}105$. Auch für das Berylliumoxyd läßt sich ein solcher, von der Temperaturvorbehandlung unabhängiger Wert angeben, wenn man von der abweichenden Messung bei $t_1 = 500°$ absieht; es ist hier $K_2 = 0{,}238$. Nach diesen Ausführungen kann die Diskussion über den Wert K_2 im Verlaufe der weiteren Vorerhitzung unterbleiben.

Zwischen **200°** und **400°** wird eine Zunahme des Sorptionsvermögens gegenüber Methanoldampf beobachtet (Abb. 3, Feld *b*). Eine genauere Beschreibung dieser und der späteren Vorgänge geben die Darstellungen in der Abb. 3, Felder *e*, *f*, *g*, *h* und *i*, sowie die Abb. 2.

Demnach wäre allgemein für die Wandlungen des Sorptionsvermögens im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Erhitzung vornehmlich (natürlich nicht ausschließlich! vgl. weiter unten) maßgebend die Anzahl der sorbierenden Stellen der ersten und zweiten Art ($\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, Abb. 3, Felder *g* und *h*), deren Maxima und Minima an den gleichen Stellen wie bei dem der direkten Beobachtung zugänglichen isobaren Sorptionsvermögen liegen (Abb. 3, Feld *b*). Dasselbe gilt in bezug auf die Wandlungen der Größe des Kapillarvolumens (Abb. 2, mittleres Feld), wenigstens insoweit die von uns bestimmten Volumina in den Kapillaren mit dem Durchmesser $2 \cdot 10^{-7}$ cm bis $5 \cdot 10^{-7}$ cm betrachtet werden. Die Wandlungen der Sorptionskapazitäten wären also in der Hauptsache auf Vorgänge zurückzuführen, welche wesensgleich sind mit Veränderungen der Größe, jedoch nicht der Qualität der sorbierenden Oberfläche. Eine strenge Auslegung einer solchen Vorstellung würde eine Proportionalität zwischen den $\varkappa_1$- und $\varkappa_2$-Werten verlangen, was auch tatsächlich näherungsweise zutrifft; eine solche Vorstellung stellt aber keine so einfache und eindeutige Forderung über den Verlauf der Änderung der Kapillarvolumina; hier entsprechen dem Maximum der Sorptionskapazität bei $t_1 = 700^0$ überall sehr scharfe Maxima der Kapillarvolumina; dem Minimum der Sorptionskapazität bei $t_1 = 600^0$ entsprechen bei den Kapillaren mit $D \cdot 10^7$ cm $= 3$ und auch $D \cdot 10^7$ cm $= 4$ minimale Volumina, die praktisch nicht mehr sehr von Null verschieden sind; das entsprechende Minimum für $D \cdot 10^7$ cm $= 5$ liegt bereits bei $t_1 = 500^0$; von diesen Minima steigen die Werte in der Richtung gegen die niederen Temperaturen zu einem Maximum an, dessen genaue Lage schwer angegeben werden kann.

Die Sorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen (Abschn. 8) zeigen bei einer Vorerhitzung von 200—300° eine kleine Steigerung, bei einer Vorerhitzung von 300—500° gegenüber Eosin überhaupt keine Veränderung, gegenüber Kongorot einen mäßigen Abfall.

Im Einklang mit früheren Ergebnissen (z. B. 92. Mitteilung l. c. S. 252) müssen wir auch hier annehmen, daß ungefähr bei 200° eine merkliche Diffusion innerhalb der Oberfläche der Eisenoxydkristalle

einsetzt. Die Oberfläche, die dem durch Zerreiben entstandenen Aggregate zukommt, ist sicher sehr verschieden von denjenigen Kristalloberflächen, welche bei einem gesunden Wachstum entstehen; sie müssen an freier Energie reicher sein. Bei etwa 200° beginnt eine Umlagerung der Oberflächenmoleküle innerhalb der durch Zerreibung entstandenen Flächen, um über gewisse Zustände erhöhter Aktivität hinweg (etwa analog dem Überschreiten der „Aktivierungsenergie") bei höheren Temperaturen (etwa 400°) die stabilste Anordnung in der Oberfläche zu erreichen („zweidimensionaler Rekristallisationsvorgang").

Eine genaue Beschreibung dieser Vorgänge ist den vorliegenden Versuchen von JEITNER zu entnehmen: Die Kapillarräume mit den Durchmessern $D = 3 \cdot 10^{-7}$ cm (und wohl auch unterhalb) bis $5 \cdot 10^{-7}$ cm zeigen ein sehr starkes Anwachsen (Abb. 24, mittleres Feld), von welchem die Kapillaren mit $D = 3$ und $4 \cdot 10^{-7}$ cm stärker betroffen werden als diejenigen mit $D = 5 \cdot 10^{-7}$ cm. Die ganz großen, zwischen den einzelnen Partikelchen liegenden Zwischenräume, welche in erster Reihe für das beobachtete Schüttvolumen maßgebend sind, zeigen hingegen eine Verminderung des Kapillarraumes (Abb. 25, Feld *m*); man könnte sich vorstellen, daß die in diesem Lebensabschnitt stattfindende Oberflächenaktivierung ein besseres Zusammenhaften und dadurch eine Verminderung der Kapillarräume herbeiführt. Die magnetischen Suszeptibilitäten (Abb. 25, Feld *a*) steigen zwischen 200 und 400° zu einem niedrigen, aber deutlichen Maximum an, und auch die Farbe (Feld *c*) ändert sich deutlich zwischen 300 und 400°. Die sorptiven Kapazitäten (Feld *e*) haben zwischen 300 und 400° gleichfalls ein Maximum, welches für die Umstände, bei denen Kapillarkondensation mit im Spiele ist ($p = 60$ mm), vergleichsweise höher liegt, als bei den Vorgängen mit reiner Adsorption; die vergrößerte Kapazität gegenüber der Kapillarkondensation ist vorangehend durch das stärkere Anwachsen der Kapillarräume mit einem Durchmesser $3—5 \cdot 10^{-7}$ cm beschrieben worden. Die Vergrößerung der Kapazität gegenüber der reinen Adsorption hat ihre Ursache in einem starken Anstieg der Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art (Feld *h*), so wie es ja auch verständlich ist, daß die auf der Wanderschaft befindlichen Moleküle die größere Reaktivität zeigen. Das Maximum dieses Anstieges wird bei **300°** erreicht und fraglos ist auch bei dieser Temperatur das Maximum des Oberflächenausgleiches als Folge der Oberflächendiffusion zu setzen. Das Maximum der Vorgänge, welche auf einer Porenaufweitung

beruhen, liegt hingegen erst bei 400°. Zwischen 200 und 300° nimmt die Anzahl der sorbierenden Stellen erster Art (Feld *j*) ein wenig ab, während diejenige der zweiten Art (Feld *k*) etwa um den gleichen Betrag zunimmt. Zwischen 300 und 400° nimmt die Anzahl der sorbierenden Stellen beider Arten ein wenig ab. Bei 300° liegt auch ein Minimum der Räumigkeit des geschütteten Pulvers. Eine Vorerhitzung zwischen **400** und **500°** ist im wesentlichen durch eine „Desaktivierung" gekennzeichnet, deren Ziel wir entsprechend den vorigen Ausführungen in einer Einnahme der stabilsten Anordnung der Moleküle in der Oberfläche deuten. Die Sorptionsvermögen (Abb. 3, Feld *b*; Abb. 25, Feld *e*) zeigen in diesem Gebiete durchweg eine Abnahme. Zwischen 400 und 500° nimmt die Größe der Kapillarräume mit allen Durchmessern (Abb. 24, mittleres Feld) und diesmal auch in erheblichem Maße das Schüttvolumen (Abb. 25) ab. Dem entspricht auch eine Abnahme der Sorptionskapazitäten (Feld *e*), welche, soweit Kapillarkondensation mit im Spiele ist ($p = 60$ mm) bei 400°, soweit es sich um reine Adsorption handelt ($p = 20$ mm bzw. 2 mm), bereits bei 300° beginnt (vgl. oben). Im letzteren Fall ist der Abfall der Sorptionskapazität zwischen 400 und 500° für $p = 20$ mm geringer und hat seine Ursache in einer ebenso geringen Verminderung der Anzahl der sorbierenden Stellen zweiter Art (Feld *k*); es sei daran erinnert, daß die Güte K_2 stets konstant bleibt; in dem gleichen Temperaturintervall zeigt die Sorptionskapazität für $p = 2$ mm (Feld *e*) sogar einen kleinen Anstieg, der seine Ursache in einer Überkompensation eines kleinen Abfalls der Anzahl der sorbierenden Stellen zweiter Art (Feld *k*) durch eine wesentliche Erhöhung deren Güte (Feld *h*) hat. In dieser Erhöhung der Güte können wir bereits die ersten Auswirkungen einer beginnenden inneren Diffusion erblicken. — Die magnetische Suszeptibilität zeigt zwischen 400 und 500° fast keine Veränderung (Feld *a*).

Zwischen **500** und **600°**: Die magnetische Massensuszeptibilität steigt stark an, es müssen also bereits merkliche Veränderungen im Inneren des Kristallgitters hier stattfinden, wie sie eine merkliche Selbstdiffusion zur Voraussetzung hat. Im Zusammenhang damit zeigt die Sorptionsfähigkeit gegenüber Methanoldampf einen neuerlichen Anstieg. Auffallend ist es, daß in diesem Gebiet die Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen, die hauptsächlich eine Funktion der gröberen Oberfläche sein dürfte, einen stärkeren Abfall zeigt. Auch die Beobachtungen von JEITNER haben zwischen 500 und 600° einen neuerlichen, zu einem relativ hohen Maximum

führenden Anstieg der Suszeptibilitäten (Abb. 25, Feld *a*) festgestellt. Einen größeren Abstieg zeigen die Sorptionskapazitäten bei $p = 50$ mm, einen geringeren diejenigen bei $p = 20$ mm und einen noch geringeren bei $p = 2$ mm (Feld *a*). Dem entspricht auch die Feststellung, daß die Kapillarräume in diesem Temperaturintervall eine nennenswerte Vergrößerung mitmachen (Abb. 24, mittlerer Teil), die für die Räume mit $D = 3 \cdot 10^{-7}$ cm am größten, mit $D = 4 \cdot 10^{-7}$ cm wesentlich kleiner und mit $D = 5 \cdot 10^{-7}$ cm überhaupt nicht gefunden wurde. Gleichzeitig bläht sich das gesamte Pulver deutlich auf (Abb. 25, Feld *m*). Die Ursache der vergrößerten Sorptionskapazität liegt, soweit sie die reinen Adsorptionsvorgänge betrifft ($p = 20$ mm, $p = 2$ mm), in einer Vermehrung der Anzahl sorbierender Stellen sowohl der ersten als auch der zweiten Art, wogegen sich die Qualität beider Arten in diesem Temperaturintervall nicht ändert.

Zwischen **600** und **700°** dürfte die im vorigen Abschnitt beschriebene Revolution, welche in einer völligen Umgruppierung der Moleküle (Rekristallisation) besteht, im wesentlichen abgeschlossen werden und ungefähr wieder der Zustand erreicht sein, wie er vor dem Zerpulvern vorlag. Die magnetische Suszeptibilität (Abb. 25, Feld *a*) ist bei 700° wieder auf den Betrag zurückgegangen, den sie bei 500° hatte, ungefähr dasselbe gilt für die Kapillarräume (Abb. 24, mittleres Feld). Die Räume mit dem größeren Durchmesser zeigen hier einen stärkeren Rückgang als die mit den kleineren. Auch die sorptiven Kapazitäten gehen wieder etwa auf den Wert zurück, den sie bei 500° hatten (Feld *e*); die Hauptursache hierfür liegt für $p = 60$ mm in einer Verminderung der Kapillarräume (vgl. oben), bei $p = 20$ mm in einer Verringerung der Anzahl der sorbierenden Stellen zweiter Art (Feld *k*) und für $p = 2$ mm in einem starken Abfall der Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art (Feld *h*). Auffallend und nicht ganz verständlich ist die starke Aufblähung, welche das Pulver als Gesamtheit zeigt, und die sich auch noch in der Richtung gegen die höheren Temperaturen fortsetzt (Feld *m*). Es wurden unabhängig von den in der Tabelle 20 angegebenen ϱ-Werten Parallelbestimmungen mit dem analogen Ergebnis vorgenommen, so daß an der Richtigkeit der Beobachtung nicht zu zweifeln ist.

Zwischen **700°** und **800°**: Oberhalb 700° wird die den größeren Molekülen, noch mehr aber die den Gasmolekülen zugängliche Oberfläche immer kleiner, es entstehen größere, im Inneren und in der Oberfläche stabile Aggregate. In der Tat kann man

auch die JEITNER'schen Beobachtungen verstehen, wenn man annimmt, daß in diesem Temperaturintervall das wenige, was überhaupt geschieht, im wesentlichen ein Wachsen der großen gesunden auf Kosten der kleineren gesunden Kristalle ist. Die magnetische Suszeptibilität zeigt hier nur relativ geringe Veränderungen (Abb. 25, Feld *a*), die die reinen Adsorptionen betreffenden Sorptionskapazitäten (Feld *e*, $p = 20$ mm und $p = 2$ mm) zeigen einen kleineren Abfall, der bei den glatten Oberflächenmolekülen der ersten Art im wesentlichen auf einer Verminderung ihrer Zahl (Feld *k*), bei den aktivierten Molekülen auf einer Abnahme ihrer Aktivität beruht (Feld *h*). Auffallend ist es, daß die Größe der Kapillarräume in diesem Temperaturintervall einen Anstieg zeigt (Abb. 24, mittleres Feld).

Oberhalb **800°** muß man damit rechnen, daß bereits eine gewisse Sauerstoffabgabe erfolgt. Die magnetischen Suszeptibilitäten beginnen stark anzusteigen, die Sorptionskapazitäten zu sinken, auch die K_2-Werte ändern sich hier das erstemal, was gleichfalls dafür spricht, daß man es hier zumindest in der Oberfläche mit einem neuen chemischen Stoff zu tun hat. Insbesondere sei auch darauf hingewiesen, daß die Zahl sowohl der Stellen erster Art $\varkappa_1$ als auch der zweiten Art $\varkappa_2$ sinkt. Auffallend und schwer verständlich ist es, daß die Zahl der sorbierenden Stellen der ersten Art während des Erhitzens von 25° auf 800° nur von $3{,}1 \cdot 10^{20}$ auf $2{,}9 \cdot 10^{20}$ und auf 1000° auch nur bis $1{,}6 \cdot 10^{20}$ gefallen ist; dies wäre auch im hocherhitzten Zustand nur mit Kristallbauflächen erklärbar, die sehr viele Risse aufweisen. Die Anzahl der sorbierenden Stellen der zweiten Art zeigt bei dem Erhitzen von 25° auf 800° eine Verminderung von $5{,}4 \cdot 10^{20}$ auf $4{,}9 \cdot 10^{20}$ und bei dem Erhitzen auf 1000° eine weitere Verminderung bis $3{,}4 \cdot 10^{20}$.

c) Die stöchiometrischen Gemische $1\,BeO : 1\,Fe_2O_3$

In der Abb. 25, Felder *j* und *k* sind die Anzahl der sorbierenden Stellen der ersten bzw. zweiten Art eingetragen, welche 1 Mol BeO bzw. 1 Mol Fe_2O_3 (diese beiden schwach ausgezogen) bzw. das Gemisch 1 Mol BeO + 1 Mol Fe_2O_3 (stark ausgezogen) hat. Es ist ferner (gestrichelt) die Summe dieser 1 Mol BeO und 1 Mol Fe_2O_3 zukommenden Werte eingetragen. Man sieht, daß für das unvorerhitzte Gemisch diese Werte für die Stellen der ersten Art sich ganz genau, für die der zweiten Art sehr angenähert aus der Summe der entsprechenden Werte der Einzelkomponenten zusammensetzen. Dieser

Befund zeigt, daß in dieser Beziehung eine merkliche gegenseitige Beeinflussung bei den Komponenten in dem nicht vorerhitzten Gemisch nicht erfolgt ist. Man kann daraus aber auch eine Stütze für die Berechtigung ableiten, die Werte x als Größen anzusprechen, welche sich bei einer gegenseitig unbeeinflußten Vermengung addieren. Wie aus der Abb. 25, unterer Teil, ersichtlich ist, gilt das gleiche für die Kapillarvolumina (zumindest bei einer Vermischungstemperatur von 50°), ferner entnehmen wir das gleiche dem Feld g in bezug auf die Sorptionskapazitäten und dem Felde b in bezug auf die magnetischen Suszeptibilitäten.

Andererseits entnehmen wir den Feldern h und i, daß sich die Werte K_1 größtenteils, die Werte K_2 des Gemisches durchwegs zwischen den Werten der Einzelkomponenten bewegen. Es ist hier also keineswegs eine Additivität vorhanden, wie dies einer Kapazität zukommt, sondern eine Mittelung, wie sie den Intensitätsgrößen eigen ist. Allerdings liegt bei dem nicht vorerhitzten Gemisch der K_1-Wert nicht genau in der Mitte zwischen dem dem BeO bzw. Fe_2O_3 zukommenden Wert, sondern er nähert sich mehr demjenigen des BeO; das gleiche gilt für den K_2-Wert.

Auffallend ist der aus der Betrachtung der Felder m und n sich ergebende Umstand, daß das Gemisch von 1 BeO und 1 Fe_2O_3 ein wesentlich kleineres Volumen einnimmt (etwa um 15 cm^3), als es der Summe der entsprechenden Volumina des BeO und Fe_2O_3 zukommen würde.

Bei dem Erhitzen des Gemisches spielen sich Vorgänge ab, welche auf einer spezifischen Wechselwirkung der beiden Komponenten beruhen müssen. Insbesondere ist eine Aktivierung bis etwa 200° oder etwas höher, eine Desaktivierung zwischen 200° oder 300–400°, eine neuerliche (zweite) Aktivierung zwischen 400° und 500° oder noch etwas höher, und dann wieder eine neuerliche Desaktivierung feststellbar. Diese Feststellung erfolgt vor allem aus den Kurven mit den geringelten Punkten der Abb. 24, unterer Teil, und der Abb. 25, Felder b, g, h, i, j, k, l und n. In allen diesen Fällen sind die beobachteten Effekte erheblich größer, als sie bei einer bloßen Additivität der Komponenten sein dürften. Über das Wesen dieser Vorgänge besteht bereits eine eingehende Literatur[1]), so daß sich weitere Ausführungen darüber an dieser Stelle erübrigen. Für die

[1]) 101. Mitteilung: G. F. Hüttig, Z. angew. Chem. **49** (1936), 885.

Richtigkeit dieser Anschauungen lassen sich auch aus dem vorliegenden vielseitigen Beobachtungsmaterial weitere Stützen erbringen.

Wir haben es also hier in der Tat mit einem Fall zu tun, in welchem zunächst einer auf reinen Oberflächenvorgängen beruhenden 1. Aktivierung eine 1. Desaktivierung folgt, an die sich eine auf Gittervorgängen beruhende 2. Aktivierung mit nachfolgender 2. Desaktivierung anschließt, ohne daß dann irgendeine chemische Vereinigung der beiden Komponenten den Abschluß bilden würde. Bei allen diesen Vorgängen ist aber die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten von entscheidender Bedeutung.

Die Grenzen dieser einzelnen Lebensperioden stimmen nicht vollständig überein, je nachdem, ob man die Veränderungen der Kapillarräume oder die adsorptiven Oberflächeneigenschaften oder die vornehmlich das Gitter betreffenden magnetischen Eigenschaften betrachtet. Eine Diskussion dieser Verhältnisse an Hand der vorliegenden Zusammenstellungen könnte eine genauere Beschreibung und Erklärung der einzelnen Lebensperioden ergeben, wir glauben jedoch darauf einstweilen verzichten zu sollen.

10. Ergänzungsversuche zu dem System Berylliumoxyd/Eisenoxyd

Versuche von Hans Schmeiser

Um festzustellen, ob bei etwa 300° bei einer Berührung von Eisenoxyd und Berylliumoxyd das erstere auf die Oberfläche des letzteren auch auf größere Entfernung herüberwandert[1]), wurde durch Pressen (3000 Atm.) eine Reihe von Berylliumoxydpastillen hergestellt und eine zweite Reihe, bei welcher auf jede Berylliumoxydpastille eine Eisenoxydpastille aufgepreßt war; hierauf wurden beide Arten von Pastillen während 24 Stunden im elektrischen Ofen auf 300° gehalten. Nach dem Auskühlen wurde das Eisenoxyd von dem Berylliumoxyd mechanisch weggenommen und auch die übrigen mit keinem Eisenoxyd in Verbindung stehenden Berylliumoxydpastillen einer gleichen mechanischen Behandlung unterworfen. Hierauf wurden beide Arten von Pastillen in einem mit Schwefelsäure (Dichte = 1,3) beschickten Exsikkator während 48 Stunden bei 18° gehalten und

[1]) Bzgl. der Wanderung eines festen Stoffes auf der Oberfläche eines anderen vgl. z. B. die Wanderung von Barium auf Wolfram: M. Benjamin u. R. O. Jenkins, Nature (London) **140** (1937), 152 (Chem. Zbl. **1937** II, 4164) und die dort zitierte Literatur.

die die Aktivität kennzeichnenden Wasseraufnahmen bestimmt[1]). Die drei Berylliumoxydpastillen, welche ohne Berührung mit Eisenoxyd erhitzt wurden, ergaben eine Wasseraufnahme von 6,6 bzw. 11,7 bzw. 8,2, also im Mittel 8,8 Millimole H_2O pro 1 Mol BeO. Unter den gleichen Umständen nahmen zwei Berylliumoxydpastillen, denen während des Erhitzens eine Eisenoxydpastille aufgepreßt war, 6,5 bzw. 11,9, also im Mittel 9,2 Millimole H_2O pro 1 Mol BeO auf. Der hier gegen früher tatsächlich beobachtete Zuwachs des Effektes liegt also bei unserer Versuchsanordnung innerhalb des Versuchsfehlers.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei einer Reihe von Versuchen erhalten, bei denen Berylliumoxyd- und Eisenoxydpastillen mit und ohne gegenseitige Berührung erhitzt und nachher die Hygroskopizität bestimmt wurde. Wenn sich die Mittelwerte der Effekte auch ganz gut auf der in dem Abschnitt 9 dargelegten Grundlage verstehen ließen, so überstiegen sie nicht den Versuchsfehler, und es erübrigt sich sowohl ihre Mitteilung als auch ihre Auswertung vom Standpunkt der Wechselwirkung eines „Katalysator-Trägers“ (hier Berylliumoxyd) und des „Katalysators“ (hier Eisenoxyd).

Für eine verständnisvolle Förderung dieser Arbeit sind wir zu aufrichtigem Danke verpflichtet dem Verein der Freunde der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, insbesondere dessen Vorsitzenden Herrn Präs. Dr. Jos. Max Mühlig, den Weinmann-Werken in Teplitz-Schönau und Herrn Generaldirektor Karl Schaefer, Prag.

[1]) Über die Ergebnisse bei Mischungen von Berylliumoxyd/Eisenoxyd vgl. 92. Mitteilung (l. c.) Abschnitt 4, insbesondere S. 238, Abb. 8.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1938.

Praseosalze des Rutheniums. Dibromoreihe

(Ruthenammine. VIII.)

Von Karl Gleu und Willy Breuel

I. Allgemeines

A. Darstellung

Die in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Dichloro-Praseo-Ruthensalze enthalten das innerkomplexe Chlor verhältnismäßig fest gebunden, so daß durch Kochen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure kein vollständiger Ersatz des Chlors durch Brom vor sich geht. Zur Darstellung der Dibromoreihe ist man deshalb auf den Weg angewiesen, der schon die Gewinnung der Dichlorosalze ermöglicht hat.

Als Ausgangsmaterial verwendet man die Tetramminoreihe der Sulfitoammine des zweiwertigen Rutheniums[1]). Aus Purpureo-Ruthenchlorid und Bisulfit entsteht unter geeigneten Bedingungen der Ausgangskörper dieser Reihe $\left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4(SO_3H)_2\right]$, der durch Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von 1 Mol SO_2 in den Schwefeldioxyd-Komplex $\left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4\overset{SO_2}{Br}\right]Br$ umgewandelt wird. Aus diesem Salz läßt sich durch Oxydation das innerkomplexe SO_2 als H_2SO_4 abspalten, wobei gleichzeitig das Ruthenium in die dreiwertige Stufe übergeführt wird.

Das geeignete Oxydationsmittel für diesen Zweck ist freies Brom. Beim Erwärmen des Schwefeldioxyd-Komplexes $\left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4\overset{SO_2}{Br}\right]Br$ mit überschüssigem Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung bildet sich das Dibromo-Praseobromid-Perbromid $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot Br_2$, das sich als schwer löslicher dunkelbrauner kristalliner Niederschlag abscheidet. Zur Überführung in das Bromid wird das Perbromid mit schwefliger Säure behandelt und aus heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisiert das Dibromo-

[1]) K. Gleu, W. Breuel u. K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 201.

Praseobromid $[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$ in prachtvollen tiefviolett-roten flachen Prismen aus. Dieses Bromid bildet den Grundkörper zur Darstellung der übrigen Dibromo-Praseo-Ruthensalze, die daraus durch doppelte Umsetzung mit anderen Anionen entstehen.

B. Eigenschaften

Die Dibromo-Praseo-Ruthensalze besitzen eine schöne violett-rote Farbe. Aus der Reihe $\underset{\text{farblos}}{[Ru(NH_3)_6]^{+++}}$, $\underset{\text{orange}}{[Ru(NH_3)_5Br]^{++}}$, $\underset{\text{violett-rot}}{[Ru(NH_3)_4Br_2]^{+}}$ erkennt man den starken farbvertiefenden Einfluß der komplexgebundenen Bromatome. Gegen Säuren sind diese Ruthenammine recht beständig, denn sie können z. B. mit Bromwasserstoffsäure kurze Zeit ohne merkliche Veränderung gekocht werden. Bei längerem Kochen findet allmählich eine Zerstörung des Komplexes statt unter Dunkelfärbung und Abscheidung eines schwer löslichen braunen Niederschlags.

Die beiden innerkomplexen Bromatome sind so fest gebunden, daß durch Silbernitrat in der Kälte keine Abspaltung unter Bildung von Silberbromid eintritt. Aus dieser Tatsache folgt die „Dibromo-Struktur“ dieser Salze. Die wegen der Zusammensetzung des Grundkörpers $[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$ an sich denkbare Bromo-Aquo-Struktur $\left[Ru(NH_3)_4\begin{matrix}Br\\H_2O\end{matrix}\right]Br_2$ ist demnach ausgeschlossen. Damit steht weiter in Übereinstimmung, daß beim doppelten Umsatz mit anderen Säuren die beiden innerkomplexen Bromatome immer erhalten bleiben. Von der Dibromo-Praseo-Ruthenreihe kristallisieren viele Salze wasserfrei, z. B. das schon erwähnte Perbromid $[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot Br_2$. Auch diese Tatsache beweist wieder die Dibromo-Struktur.

Die Dibromo-Praseo-Ruthensalze kristallisieren nach Aufkochen in rein wäßriger Lösung ohne Zusatz von überschüssiger Säure unverändert aus als Zeichen dafür, daß unter diesen Bedingungen eine merkliche Umwandlung in die Bromo-Aquoreihe nicht erfolgt. Die entsprechenden Kobaltammine gehen demgegenüber sehr leicht in die Aquosalze über. Eine Darstellung der Bromo-Aquo-Tetrammino-Ruthen(3)-salze ist bisher nicht gelungen.

Das magnetische Verhalten der Dibromo-Praseo-Ruthensalze entspricht der theoretischen Erwartung für einen Durchdringungskomplex des dreiwertigen Rutheniums mit der Koordinationszahl 6. Geprüft wurde das Bromid $[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$, das paramagnetisch ist und bei Zimmertemperatur ein Molmoment von rund 2 Bohr'schen Magnetonen besitzt in Übereinstimmung mit den übrigen Ruthen(3)-amminen.

Die Trans-Konfiguration dieser Dibromo-Tetrammino-Ruthen(3)-salze folgt daraus, daß die zur Darstellung dieser Reihe benutzten Sulfitoammine des zweiwertigen Rutheniums als Trans-Verbindungen erkannt worden sind[1]). Weiter ist es gelungen, auch die isomere Cis-Reihe (Dibromo-Violeosalze) zu gewinnen nach einer Reaktion, die gleichzeitig beweisend ist für die Konfiguration. Damit bleibt für die hier beschriebenen Salze nur die Trans-Konfiguration übrig. Über die Dibromo-Violeo-Ruthensalze wird demnächst in einer anderen Arbeit berichtet werden.

II. Die einzelnen Salze

1. Das Bromid $[Ru^{III}(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$

Dieses Salz ist wegen der prachtvollen Farbe und wegen des guten Kristallisationsvermögens ein besonders schöner Körper in der Klasse der Ruthenammine. Es bildet glänzende violett-rote flache Prismen, die ziemlich schwer löslich sind. In der Löslichkeit nimmt das Dibromo-Praseobromid eine Mittelstellung ein zwischen dem sehr schwer löslichen Bromo-Purpureobromid und dem gut löslichen Luteobromid.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$. Mol.-Gew. 427,0

	Gefunden	Berechnet	
Ru	23,74	23,68	
NH_3	15,90	15,96	
Gesamt-Br	56,10	56,15	
Inhomogenes-Br .	18,79	18,72	(1 Br)
H_2O	4,00	4,21	
Summe	99,74	100,00	

Das eine Molekül Kristallwasser ist sehr locker gebunden, denn es entweicht schnell schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5. Analyse des so entwässerten Bromids:

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$. Mol-Gew. 409,0

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,75	24,72
NH_3	16,60	16,66
Br	58,65	58,62
Summe . . .	100,00	100,00

Der Grundkörper $[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot H_2O$ wurde als einziges Salz der Dibromo-Praseoreihe magnetisch gemessen. Das Salz ist para-

[1]) Vgl. vorangehende Abhandlung, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 197.

magnetisch mit einem Molmoment von rund 2 Bohr'schen Magnetonen bei Zimmertemperatur.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\mu = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot T}$
294°	+4,039	+1725	2,022

2. Das Chlorid $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Cl \cdot H_2O$

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß aus den Dichloro-Praseo-Ruthensalzen mit Bromwasserstoffsäure leicht das Dichlorobromid in stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten ist. Die „umgekehrte" Umsetzung zwischen den Dibromo-Praseo-Ruthensalzen und Salzsäure zur Gewinnung des Dibromochlorids ist schwieriger durchführbar, da der Austausch des komplexen Broms durch Chlorionen leichter erfolgt als der Austausch des komplexen Chlors durch Bromionen. Auch beim Arbeiten unter starker Kühlung wird ein geringer Teil des komplex gebundenen Broms durch Chlor ersetzt, so daß man kein streng stöchiometrisch zusammengesetztes Salz erhält.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Cl \cdot H_2O$. Mol.-Gew. 382,5

	Gefunden	Berechnet	
Ru	26,75	26,43	
NH_3	18,03	17,81	
Br	40,55	41,78	$Ru : NH_3 : Br : Cl : H_2O =$
Cl	9,93	9,27	$1 : 3{,}99 : 1{,}92 : 1{,}05 : 1{,}00$
Differenz gegen 100 .	4,74	4,71	($1\ H_2O$)

Trotz der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigt die Analyse eindeutig, daß das Dibromo-Praseochlorid 1 Mol Kristallwasser enthält. Das Salz bildet rote oktaedrische Kristalle.

3. Das Bromid-Perbromid $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot Br_2$

Dieses schon bei der Darstellung des Grundkörpers erwähnte Salz bildet sich als schwer löslicher dunkelbrauner Niederschlag beim Erwärmen von $\left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4\overset{SO_2}{Br}\right]Br$ in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit überschüssigem Brom. Auch aus dem Praseobromid in bromwasserstoffsaurer Lösung entsteht auf Zusatz von freiem Brom dasselbe feinkristalline Produkt.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot Br_2$. Mol.-Gew. 568,8

	Gefunden	Berechnet
Ru	17,66	17,77
NH_3	12,03	11,98
Br	69,93	70,25
Summe	99,62	100,00

Das Perbromid ist innerhalb der analytischen Fehlergrenzen genau stöchiometrisch zusammengesetzt und riecht nicht nach freiem Brom als Zeichen dafür, daß das angelagerte Molekül Br_2 recht fest gebunden ist.

4. Das Nitrat $[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]NO_3$

Dieses Salz wird aus einer wäßrigen Lösung des Dibromo-Praseobromids durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure gefällt als schwer lösliches braunrotes Kristallpulver. Unter dem Mikroskop erkennt man kurze, schlecht ausgebildete Prismen.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]NO_3$. Mol.-Gew. 391,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	25,93	25,85
Gesamt-N . . .	17,80	17,91
Br	40,82	40,88

Die Analyse zeigt, daß das Nitrat der Reihe kein Kristallwasser enthält.

5. Das saure Sulfat $[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]SO_4H$

Zur Darstellung verreibt man das Bromid mit starker Schwefelsäure und läßt das Gemisch 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Pulver vollständig in einheitliche kleine rote Kristalle umgewandelt, die das saure Sulfat der Reihe darstellen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit stark saurer Reaktion und läßt sich als einbasische Säure mit $^n/_{10}$-NaOH titrieren.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]SO_4H$. Mol.-Gew. 426,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	23,76	23,72
NH_3	15,94	15,99
Br	37,58	37,51
SO_4	22,49	22,54
H (sauer) . . .	0,242	0,240
Summe	100,01	100,00

Silbernitrat fällt aus der wäßrigen Lösung des sauren Sulfats einen braunen kristallinen Niederschlag, der so schwer löslich ist, daß die überstehende Lösung farblos erscheint. Der Niederschlag besteht aus dem Silbersalz des sauren Sulfats.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]SO_4Ag$. Mol.-Gew. 533,0

	Gefunden	Berechnet	
Ag	20,18	20,24	$Ag : NH_3 = 1 : 3{,}98$
NH_3	12,70	12,78	

6. Das neutrale Sulfat $\left[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2\right]_2SO_4$

Dieses Salz erhält man aus dem sauren Sulfat durch Neutralisation mit verdünntem Ammoniak. Dabei kristallisieren hellrote quadratische Blättchen aus, die in reinem Wasser schwerer löslich sind als das saure Sulfat und neutral reagieren.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]_2SO_4$. Mol.-Gew. 754,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	26,78	26,81
NH_3	18,02	18,07
Br	42,33	42,39
SO_4	12,67	12,73
Summe	99,80	100,00

Das neutrale Sulfat kristallisiert demnach wasserfrei wie das saure Sulfat.

7. Das Dithionat $\left[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2\right]_2S_2O_6$

Das Salz entsteht aus dem Bromid und wäßriger Dithionsäure. Es ist schwer löslich und bildet bräunlich orangefarbige, stäbchenförmige Kristalle, die miteinander verwachsen sind.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]_2S_2O_6$. Mol.-Gew. 818,2

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,67	24,72
NH_3	16,61	16,65
Br	38,99	39,06
SO_3	19,45	19,57
Summe	99,72	100,00

III. Vergleich mit anderen Praseosalzen

A. Vergleich mit den entsprechenden Kobaltamminen

Über die Dibromo-Praseo-Kobaltsalze existiert bisher nur eine einzige Arbeit von WERNER[1]). Entsprechende Chromammine sind

[1]) A. WERNER u. A. WOLBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 992.

nicht bekannt. WERNER hat u. a. das Bromid, Chlorid, Nitrat und Sulfat der Dibromo-Praseoreihe des Kobalts beschrieben, so daß ein Vergleich mit unseren Ergebnissen auf dem Gebiet der Ruthenammine möglich ist. Dabei tritt bei oberflächlicher Betrachtung eine augenfällige Analogie durchaus nicht zu tage; im Gegenteil scheinen die beiden Reihen von Verbindungen deutlich verschieden zu sein.

Ein wesentlicher Unterschied betrifft zunächst die Zusammensetzung des Bromids, d. h. des Grundkörpers der gesamten Reihe. Das Dibromo-Praseo-Ruthenbromid liefert schöne glänzende Kristalle, die 1 Mol Kristallwasser enthalten, während die entsprechende Kobaltverbindung nach WERNER wasserfrei ist. Dieser Unterschied besteht möglicherweise in Wirklichkeit nicht, denn WERNER's Analyse der Kobaltverbindung bezieht sich nicht auf das ursprünglich auskristallisierte Salz, sondern auf ein „exsikkatortrockenes" Produkt. Eine Nachprüfung der Zusammensetzung des Dibromo-Praseo-Kobaltbromids ohne vorherige Trocknung im Exsikkator ist bisher nicht erfolgt. Das Dibromochlorid kristallisiert in der Kobaltreihe nach WERNER mit 1 Molekül Kristallwasser wie unsere Ruthenverbindungen, doch sind die beiden Chloride in der Kristallform recht verschieden.

Der Hauptunterschied zwischen der Kobalt- und Ruthenreihe bezieht sich aber auf das Verhalten der Sulfate. Vom Dibromo-Praseo-Kobaltion ist nur ein neutrales Sulfat bekannt und WERNER schreibt wörtlich: „während in der Dichlororeihe nur ein saures Sulfat besteht, welches der Formel $[Co(NH_3)_4Cl_2]SO_4H$ entspricht, ist das Sulfat der Dibromoreihe ein neutrales von der Zusammensetzung $[Co(NH_3)_4Br_2]_2SO_4$". Dieser Satz trifft auf unsere Ruthen-Verbindungen durchaus nicht zu, denn wir haben von der Dibromoreihe wie von der Dichlororeihe je ein saures und ein neutrales Sulfat isolieren können.

Wegen dieser Tatsache darf nicht gefolgert werden, daß keine Analogie besteht zwischen den Praseosalzen des Kobalts und Rutheniums. Im Gegenteil: die bisher erhaltenen Praseo-Kobaltsulfate finden sämtlich in den Ruthensalzen ein genaues Gegenstück, nur sind auf dem Gebiet der Ruthenammine noch weitere Salze bekannt, deren Darstellung im Falle der Kobaltammine noch nicht gelungen ist. Im ganzen gesehen halten wir es durchaus für möglich, ja sogar für wahrscheinlich, daß durch eine gründliche Neuuntersuchung der Dibromo-Praseo-Kobaltreihe die Analogie zu den entsprechenden Ruthenamminen stärker zum Ausdruck kommen wird, als es bisher der Fall ist.

Bei den Nitraten besteht für die Kobalt- gegenüber der Ruthenreihe kein erkennbarer Unterschied, aber diese schwer löslichen Salze kristallisieren wasserfrei und sind nicht besonders charakteristisch.

B. Vergleich mit den Dichloro-Praseo-Ruthensalzen

Die Dibromo-Ruthensalze unterscheiden sich schon äußerlich von der Dichloro-Ruthenreihe durch die tiefere Farbe. In der Bindungsfestigkeit des innerkomplexen Halogens besteht kein großer Unterschied. Im allgemeinen sind die Salze der Dibromoreihe schwerer löslich als in der Dichlororeihe. Insbesondere gilt diese Gesetzmäßigkeit, wenn die Salze im Kristallwassergehalt übereinstimmen.

In Hinblick auf die Salzbildung besteht die auffallendste Analogie im Verhalten der Sulfate. Beide Reihen bilden ein saures Sulfat trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]SO_4H$ und ein neutrales Sulfat trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]_2SO_4$. Die sauren Sulfate liefern fast unlösliche Silbersalze trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]SO_4Ag$. Es hat den Anschein, als ob die Bildung des sauren Sulfats für die Dichlororeihe leichter erfolgt als für die Dibromoreihe.

Bei den übrigen Salzen besteht Übereinstimmung in der Zusammensetzung für die Chloride trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]Cl \cdot H_2O$ und die wasserfreien Dithionate trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]_2S_2O_6$. Dagegen unterscheiden sich die Bromide und die Nitrate im Kristallwassergehalt. In der Dichlororeihe ist das Bromid wasserfrei, und das Nitrat kristallisiert mit $1\,H_2O$; in der Dibromoreihe ist umgekehrt das Nitrat wasserfrei, und das Bromid enthält 1 Molekül Kristallwasser: trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Br$ gegenüber trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot H_2O$ und trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]NO_3 \cdot H_2O$ gegenüber trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]NO_3$.

IV. Zusammenfassung

I. Es werden folgende Dibromo-Praseo-Ruthensalze beschrieben:

1. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot H_2O$ — flache glänzende Prismen von violett-roter Farbe, mäßig löslich. Das Kristallwasser wird leicht abgegeben.
2. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Cl \cdot H_2O$ — rote oktaedrische Kristalle. Nicht in streng stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten.
3. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot Br_2$ — dunkelbraunes, schwer lösliches Kristallpulver.

4.	$[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]NO_3$	braunrote kleine Kristalle, schwer löslich.
5.	$[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]SO_4H$	rote glänzende Kristalle, leicht löslich.
6.	$[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]SO_4Ag$	brauner kristalliner Niederschlag, fast unlöslich.
7.	$[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]_2SO_4$	hellrote quadratische Blättchen, gut löslich.
8.	$[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]_2S_2O_6$	schwer lösliche, bräunlich orangefarbige stäbchenförmige Kristalle.

II. Die Trans-Konfiguration für diese Salze steht fest.

III. Es wird der Vergleich durchgeführt: a) mit den Dibromo-Praseo-Kobaltsalzen, b) mit den Dichloro-Praseo-Ruthensalzen.

IV. Das magnetische Verhalten der Dibromo-Praseo-Ruthensalze wird im Falle des Bromids geprüft. Der gefundene Paramagnetismus ist in Übereinstimmung mit den übrigen Ruthen(3)-amminen.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1938.

Violeosalze des Rutheniums[1]). Dichlororeihe

(Ruthenammine. IX.)

Von Karl Gleu und Willy Breuel

I. Darstellung

A. Methodik und Konfiguration

Die Hexamminoreihe des dreiwertigen Rutheniums $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_6\right]^{+++}$ kann durch Kochen mit starker Salzsäure zum Purpureochlorid $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_5Cl\right]Cl_2$ als Grundkörper der Pentamminoreihe abgebaut werden[2]). Das innerkomplexe Chlor in den Purpureo-Ruthensalzen läßt sich durch kurzes Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak abspalten, wobei die basischen Roseosalze $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_5OH\right]^{++}$ entstehen[3]). Für den Weiterabbau der Pentammino-Verbindungen zu den Tetrammino-Ruthen(3)-salzen haben sich bisher zwei Wege ergeben, von denen der eine einheitlich zu der Trans-Reihe führt, während der zweite ebenso einheitlich die Cis-Reihe liefert.

Die Trans-Reihe der Tetrammino-Ruthen(3)-salze[4]) bildet sich im Sinne folgender Reaktionen:

$$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_5OH\right]^{++} \xrightarrow{NaHSO_3} \left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4(SO_3H)_2\right] \xrightarrow{HCl} \left[\overset{II}{Ru}(NH_3)_4\begin{matrix}SO_2\\Cl\end{matrix}^{2}\right]^{+}$$

$$\xrightarrow{\text{Oxydation in HCl}} \left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]^{+}.$$

Für die als Endprodukt dieser Reaktionsfolge entstehenden „Praseo-Ruthensalze“ trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]^{+}$ ergibt sich die Trans-Konfiguration wegen der ausgesprochenen Analogie zu den entsprechenden Kobaltamminen. Die Auffassung dieser Salze als Trans-Verbindungen wird weiter sichergestellt durch die Auffindung der isomeren Cis-Reihe („Violeosalze“), über die in dieser Abhandlung berichtet werden soll.

---

[1]) K. Gleu, Vortrag anläßlich Reichstreffen der deutschen Chemiker, Frankfurt am Main, Juli 1937. Z. angew. Chem. **50** (1937), 611.

[2]) K. Gleu u. K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237.

[3]) K. Gleu u. W. Cuntze, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 187.

[4]) K. Gleu u. W. Breuel, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 201.

Zur Darstellung der Cis-Reihe der Tetrammino-Ruthen(3)-salze läßt man Oxalsäure auf die Pentamminoreihe einwirken und spaltet den Oxalato-Tetramminokomplex durch Säuren:

$$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_5OH\right]^{++} \xrightarrow{H_2C_2O_4} \left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4C_2O_4\right]^{+} \xrightarrow{HCl} \left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]^{+}.$$

Die so gebildeten Dichloro-Tetrammino-Ruthen(3)-salze sind grundverschieden von den nach der ersten Reaktionsfolge dargestellten isomeren Praseosalzen. In der Löslichkeit und Kristallform der Salze, weiter im Kristallwassergehalt und in den Reaktionen unterscheiden sich beide Salzreihen vollkommen.

Im einzelnen geht man zur Darstellung der Violeo-Ruthensalze vorteilhaft aus von dem leicht isolierbaren Hydroxo-Pentammino-dithionat $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_5OH\right]S_2O_6$. Dieses Salz liefert beim Erwärmen mit wäßriger Oxalsäure das gelbe und fast unlösliche Oxalato-Tetrammino-dithionat $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4C_2O_4\right]_2S_2O_6$, das sich wegen der Schwerlöslichkeit so gut wie quantitativ abscheidet. Durch kurzes Aufkochen mit überschüssiger starker Salzsäure wird der Oxalatorest abgespalten und durch Halogen ersetzt. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem salzsäurehaltigem Alkohol erscheint das Violeo-Ruthenchlorid in langen glänzenden, orangefarbigen Nadeln von der Zusammensetzung $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl\cdot{}^3/_4H_2O$. Dieses Chlorid stellt den Grundkörper der Reihe dar, aus dem die übrigen Violeo-Ruthensalze durch doppelte Umsetzung mit anderen Anionen gewonnen werden.

Die Cis-Konfiguration dieser Salze ist sicher, weil die beiden innerkomplexen Chloratome an die Stelle der zweizähligen und deshalb cis-ständigen Oxalatogruppe treten. Eine Umlagerung während der Reaktion ist wegen der Beständigkeit der Konfiguration sehr unwahrscheinlich. Für die isomeren Praseo-Ruthensalze bleibt demgemäß nur die Trans-Konfiguration übrig. Damit ist für die beiden isomeren Reihen von Ruthen(3)-tetramminen ein Konfigurationsbeweis geliefert, der nicht auf die entsprechenden Kobaltammine zurückgreift.

B. Die entsprechende Reaktion bei den Kobalt- und Chromamminen

Das Verfahren zur Darstellung der Cis-Tetrammino-Ruthen(3)-salze läßt eine enge Analogie mit den Chromamminen erkennen im Gegensatz zu dem Verhalten der Kobaltammine. Bei den sonst so ähnlichen Chrom- und Kobaltamminen besteht ein bemerkenswerter

Unterschied in der Einwirkung von Oxalsäure auf die Pentammino-reihe dieser Elemente. Dieser Sachverhalt ist von WERNER[1]) eingehend untersucht und besonders hervorgehoben worden.

In die Roseo-Kobaltsalze tritt die Oxalsäure als einzähliger Ligand ein unter Bildung der Oxalato-Pentamminosalze $\left[\overset{III}{Co}(NH_3)_5C_2O_4\right]^+$ bzw. der sauren Salze $\left[\overset{III}{Co}(NH_3)_5C_2O_4H\right]^{++}$. Die entsprechenden Chromammine bestehen dagegen nicht, vielmehr wird bei der Reaktion zwischen Roseo-Chromsalzen und Oxalsäure 1 Mol Ammoniak abgespalten und der Oxalsäurerest lagert sich zweizählig ein unter Bildung der Oxalato-Tetrammino-Chrom(3)-salze $\left[\overset{III}{Cr}(NH_3)_4C_2O_4\right]^+$. Aus diesen Oxalato- Chromamminen mit zweizähligem Liganden wird die Oxalsäure durch Erwärmen mit Mineralsäuren leicht abgespalten, während die Oxalato-Tetrammino-Kobaltsalze (zugänglich z. B. aus der Karbonato-Tetramminoreihe und Oxalsäure) unter diesen Bedingungen beständig sind.

Die Ruthen(3)-ammine verhalten sich gegenüber Oxalsäure offenbar wie die Chromammine und nicht analog den Kobaltamminen, denn aus der Pentamminoreihe des dreiwertigen Rutheniums entsteht durch Oxalsäure unter Ammoniak-Abspaltung die Tetramminoreihe mit zweizähligem Oxalatorest, ohne daß zwischendurch die Oxalato-Pentammino-Ruthen(3)-salze zu fassen sind. Weiter läßt sich aus dem Oxalato-Tetrammino-Ruthen(3)-Komplex durch Erhitzen mit wäßrigen Mineralsäuren die Oxalsäure abspalten unter Erhaltung der Tetrammino-Struktur wie im Falle der Chromammine, aber im Gegensatz zum Verhalten der Kobaltammine. Vom präparativen Standpunkt aus gesehen besteht somit ein großer Unterschied zwischen den Chrom- und Ruthenamminen einerseits gegenüber den Kobaltamminen auf der anderen Seite.

Diese Betrachtungen zeigen, daß der zur Darstellung der Cis-Ruthen(3)-tetrammine führende Weg keinesfalls selbstverständlich ist, sondern daß es als Charakteristikum der Ruthen(3)-ammine zu gelten hat, daß sie in mancher Beziehung den Chromamminen näher stehen als den Kobaltamminen. Derselbe Umstand wurde schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben für den Übergang der Luteosalze in die Purpureoreihe durch Kochen mit Salzsäure. Auch diese Reaktion tritt unter den angegebenen Bedingungen beim Kobalt nicht ein, wohl aber im Falle des Chroms und Rutheniums.

[1]) A. WERNER, Liebigs Ann. Chem. **405** (1914), 212, 219.

Dabei ist unverkennbar, daß die Umwandlung der Luteo- in die Purpureosalze bei den Ruthenamminen schwerer erfolgt als für die Chromammine, so daß die Ruthenammine zwischen den Kobalt- und Chromamminen eine Art Mittelstellung einnehmen. Dasselbe gilt für die Überführung der Pentamminosalze in die Oxalato-Tetramminoreihe und weiter für die Abspaltung des Oxalatorestes aus den Tetrammino-Komplexen. Auch in dieser Beziehung ist eine Mittelstellung der Ruthenammine insofern vorhanden, als diese bei den Kobaltamminen praktisch ausbleibenden Reaktionen im Falle der Ruthenammine deutlich schwerer und langsamer vor sich gehen als bei den Chromamminen.

II. Allgemeine Eigenschaften

A. Dichloro-Struktur

Im Grundkörper der Violeo-Ruthenreihe $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot {}^3/_4 H_2O$ sind ${}^2/_3 H_2O$ so fest gebunden, daß bei 110° keine Abgabe erfolgt. Wegen dieser Eigenschaft könnte Konstitutionswasser vorliegen, wobei dem Komplex eine komplizierte mehrkernige Struktur zuzuordnen wäre. Tatsächlich ist aber diese feste Bindung von ${}^2/_3 H_2O$ eine Kristalleigenschaft des Chlorids, denn aus der wäßrigen Lösung des Salzes entstehen durch Zusatz von Salpetersäure bzw. Dithionsäure die normalen wasserfreien Salze

$$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]NO_3 \quad \text{bzw.} \quad \left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]_2S_2O_6.$$

Auch beim doppelten Umsatz durch andere Anionen bleiben die beiden innerkomplexen Chloratome unverändert erhalten, wodurch die Dichloro-Tetramminostruktur bewiesen ist.

Durch Silbernitrat ist die Dichlorostruktur nicht eindeutig nachweisbar. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt auf Zusatz von Silbernitrat schon nach wenigen Minuten mehr als 1 AgCl auf 1 Ru aus, und nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur ist sogar das gesamte Chlor als Silberchlorid abgespalten. Die vorher gelbe Lösung wird dabei farblos und enthält wahrscheinlich die Diaquosalze $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{+++}$, deren Isolierung und nähere Untersuchung bisher zurückgestellt worden ist.

Die Fällung des innerkomplexen Chlors als Silberchlorid geht zeitlich gleichförmig zu Ende, ohne daß ein ausgeprägter Haltepunkt nach hälftiger Abspaltung unter Bildung des Chloro-aquo-ions $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4\overset{Cl}{\underset{H_2O}{}}\right]^{++}$ zu erkennen ist. Diese Tatsache ist bemerkenswert,

denn bei den Kobalt- und Chromamminen tritt die stufenweise Hydrolyse sehr deutlich in Erscheinung und bedingt die Existenz gut definierter Chloro-Aquosalze.

Bisher kennt man bei den Kobalt- und Chromamminen nur eine Reihe von Chloro-Aquosalzen, deren Konfigurationsbestimmung nicht sicher ist. Im allgemeinen neigt man heute dazu, diesen Salzen die Cis-Konfiguration[1]) zuzuschreiben. Die Beobachtungen an der Cis-Tetramminoreihe des Rutheniums lassen demgegenüber den Schluß zu, daß Cis-Chloro-Aquosalze durch keine besondere Bildungstendenz ausgezeichnet sind, so daß den charakteristischen Chloro-Aquosalzen wahrscheinlich die Trans-Konfiguration zukommen dürfte.

Diese wenigen Bemerkungen zu dem wichtigen Problem der Konfiguration der Chloro-Aquosalze seien schon an dieser Stelle mit allem Vorbehalt ausgesprochen. Eine genauere Untersuchung unter Verwendung der eindeutig definierten Cis- und Trans-Tetramminoreihen des dreiwertigen Rutheniums soll demnächst erfolgen.

B. Magnetisches Verhalten

Zur Darstellung der Cis-Tetramminoreihe des Rutheniums wird die Pentamminoreihe des dreiwertigen Rutheniums längere Zeit mit Oxalsäure erwärmt. Wegen dieser präparativen Methode ist eine Kontrolle der Wertigkeit des Rutheniums in den entstehenden Salzen erforderlich, denn a priori ist eine Reduktion durch die Oxalsäure (etwa zur zweiwertigen Stufe wie bei Verwendung von Bisulfit) durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Tatsächlich findet in diesem Falle eine Reduktion nicht statt, sondern das Ruthenium bleibt dreiwertig wie in den als Ausgangsmaterial benutzten Pentammino-Ruthen(3)-salzen. Das gesamte chemische Verhalten, in erster Linie die Zusammensetzung der Salze und die Analogie zu den Kobalt(3)- und Chrom(3)-amminen, wäre anders schwer verständlich.

Gestützt wird dieser Schluß aus dem rein chemischen Tatsachenbereich durch die magnetischen Eigenschaften der neuen Salze. In dieser Hinsicht geprüft wurden das Oxalato-Tetrammino-Ruthendithionat $[Ru(NH_3)_4C_2O_4]_2S_2O_6$ und das Violeo-Ruthenchlorid $[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot {}^3/_4H_2O$. Beide Salze sind paramagnetisch und besitzen bei Zimmertemperatur ein Molmoment von rund 2 Bohr'schen

[1]) A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **386** (1912), 17.

Magnetonen. In magnetischer Beziehung besteht somit völlige Übereinstimmung mit sämtlichen übrigen bekannten Ruthen(3)-amminen, während die Ammine des zweiwertigen Rutheniums diamagnetisch sind.

C. Einwirkung von Salzsäure unter Bildung von $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Cl_3\right]$

Die Violeo-Ruthensalze sind gegen Mineralsäuren auch in der Hitze recht beständig. Mit starker Salzsäure können die Salze z. B. kurze Zeit gekocht werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung eintritt. Setzt man das Kochen aber längere Zeit fort, so fällt ein schwer löslicher roter Niederschlag aus. Die Lösung bleibt dabei so hell wie am Anfang, im Gegensatz zum Verhalten der Praseo-Ruthensalze, die unter diesen Bedingungen eine tiefdunkle Lösung liefern. Nach etwa einstündigem Kochen der Violeo-Ruthensalze mit 6 n-HCl findet sich das Ruthenium ziemlich vollständig im Niederschlag vor.

Die rote kristalline Fällung ist auch in der Hitze schwer löslich und übertrifft in dieser Hinsicht noch erheblich die schon recht schwer löslichen Purpureosalze. Nach Umkristallisieren aus einer großen Menge verdünnter Salzsäure erhält man kleine rote rhombische Platten, die das reine Trichloro-triamminruthen darstellen.

$[Ru(NH_3)_3Cl_3]$. Mol.-Gew. 258,6

	Gefunden	Berechnet
Ru	39,00	39,10
NH_3	19,70	19,76
Cl	41,15	41,14
Summe	99,85	100,00

Dieser Körper entsteht nicht, oder zum mindesten nicht annähernd so rein, aus den Praseo-Ruthensalzen durch Kochen mit Salzsäure. Wegen dieser Tatsache kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Konfiguration des erhaltenen $[Ru(NH_3)_3Cl_3]$ angeben, für die bekanntlich bei Oktaeder-Struktur zwei Möglichkeiten — „cis“ und „trans“ — vorhanden sind.

Unter der Annahme, daß der Übergang der Tetramminosalze in die Triamminoreihe durch einfaches Abspalten eines Moleküles Ammoniak ohne Umlagerung erfolgt, kann aus den Praseosalzen nur ein trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Cl_3\right]$ entstehen, während die Violeosalze ein cis- oder trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Cl_3\right]$ liefern können. Da sich nun dieses

$[^{III}Ru(NH_3)_3Cl_3]$ aus den Praseosalzen nicht bildet, so muß der Substanz die Cis-Konfiguration zugeschrieben werden. Dieses Ergebnis ist nur als wahrscheinlich richtig zu betrachten; ein gründliches Studium der Triammino-Ruthen(3)-Reihe steht noch aus.

III. Die einzelnen Salze

1. Das Oxalato-Tetrammino-Ruthen(3)-dithionat $[^{III}Ru(NH_3)_4C_2O_4]_2S_2O_6$

Das Salz bildet kleine, sehr schwer lösliche gelbe Kristalle, die in der Farbe dem Purpureo-Ruthenchlorid gleichen. Die entsprechende Kobaltverbindung $[^{III}Co(NH_3)_4C_2O_4]_2S_2O_6$ [1]) ist ebenfalls durch geringe Löslichkeit ausgezeichnet.

$[Ru(NH_3)_4C_2O_4]_2S_2O_6$. Mol.-Gew. 674,5

	Gefunden	Berechnet	
Ru	29,88	29,97	
N	16,59	16,62	Ru : N : H : CO_2 : SO_3 =
H	3,64	3,58	1 : 4,00 : 12,2 : 2,00 : 1,00
CO_2	26,02	26,09	
SO_3	23,70	23,74	
Summe	99,83	100,00	

Der durch Verbrennung bestimmte Wasserstoffgehalt bedeutet gleichzeitig eine direkte analytische Kontrolle für die Dreiwertigkeit des Rutheniums in dieser Verbindung.

Das Ergebnis der magnetischen Messung zeigt folgende Tabelle:

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\mu = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot T}$
293°	+ 4,680	+ 1579	1,932

2. Das Violeo-chlorid $[^{III}Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot {}^3/_4 H_2O$

Durch die Kristallisations-Eigenschaften ist dieses Salz gekennzeichnet als einer der merkwürdigsten und charakteristischsten Körper in der ganzen Klasse der Ruthenammine. Aus der heißen salzsauren Lösung scheidet sich beim schnellen Erkalten ein haarfeiner seidenglänzender Filz aus, der äußerlich mit einem anorganischen Salz keine Ähnlichkeit hat und vielmehr einer organischen Substanz gleicht. Führt man die Kristallisation bei größerer Verdünnung und tieferer Temperatur durch, so bilden sich manchmal

[1]) W. Schramm, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929), 178.

zu Anfang schöne Nadeln, aber beim Weiterwachsen verästeln sich die Nadeln an einem Ende allmählich zu einer Unzahl immer feiner werdender Härchen. Aus salzsaurer Lösung verschiedener Konzentration haben wir gleichförmige große Kristalle überhaupt nicht erhalten können.

Dagegen führte die Kristallisation aus wäßrigem Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure zum Ziel. Auch unter diesen Bedingungen kann es vorkommen, daß sich das Salz in filzigen Klumpen abscheidet, die wie feinste Seide oder Zellwolle in der Flüssigkeit herumschwimmen. Unter bestimmten Bedingungen gelingt es aber, prachtvolle zentimeterlange über die ganze Ausdehnung gleichförmige Nadeln zu erhalten, die je nach der Dicke eine schöne orange bis orangerote Farbe besitzen. Diese Nadeln stellen ein merkwürdiges $^3/_4$-Hydrat dar.

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot {}^3/_4 H_2O$. Mol.-Gew. 289,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	34,91	34,96
NH_3	23,55	23,56
Cl	36,76	36,80
H_2O	—	4,68

Wegen dieser auffallenden Zusammensetzung haben wir verschieden hergestellte Proben des Salzes häufig und sorgfältig analysiert und immer wieder das $^3/_4$-Hydrat bestätigen können. Im Vakuum über P_2O_5 bei Zimmertemperatur verliert das Salz etwa 0,7 % an Gewicht und behält dann das Gewicht bei, auch nach 24-stündigem Verweilen im Trockenschrank bei 110°. Das so behandelte Salz stellt ein $^2/_3$-Hydrat dar (gefunden 0,7 % Gewichtsverlust gegenüber berechnet 0,52 % für Übergang von $^3/_4 H_2O$ auf $^2/_3 H_2O$).

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot {}^2/_3 H_2O$. Mol.-Gew. 287,6

	Gefunden	Berechnet
Ru	35,14	35,15
NH_3	23,59	23,69
Cl	36,98	36,98
H_2O	—	4,18

Auffallend ist die große Festigkeit, mit der die $^2/_3 H_2O$ gebunden sind. Selbst in der Vakuumtrocken-Pistole über P_2O_5 bei der Siedetemperatur von Xylol (~ 140°) erfolgt eine weitere Wasserabgabe nur langsam und unvollständig.

Das $^3/_4$-Hydrat wurde magnetisch gemessen mit folgendem Ergebnis:

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\mu = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot T}$
293°	+ 5,678	+ 1642	1,970

3. Das Nitrat $[^{III}Ru(NH_3)_4Cl_2]NO_3$

Man erhält dieses Salz aus der wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Form von orangefarbigen sechsseitigen großen Blättchen. Das Nitrat ist in Wasser mäßig, aber nicht besonders schwer löslich.

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]NO_3$. Mol.-Gew. 302,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	33,37	33,47
Gesamt-N	23,09	23,18
Cl	23,44	23,47

4. Das Sulfat $[^{III}Ru(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 \cdot H_2O$

Auch dieses Salz ist sehr charakteristisch für die Violeoreihe wegen der Hydratbildung und der auffallenden Schwerlöslichkeit. Das Sulfat entsteht aus der wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Schwefelsäure. Es bildet flache orangefarbige, durchsichtige kurze Prismen. Selbst bei ziemlich hoher Schwefelsäure-Konzentration kristallisiert nur dieses schwer lösliche neutrale Sulfat aus; ein saures Sulfat scheint nicht zu existieren.

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 \cdot H_2O$. Mol.-Gew. 594,3

	Gefunden	Berechnet
Ru	33,93	34,02
NH_3	23,05	22,93
Cl	23,91	23,86
SO_4	16,09	16,16
H_2O	—	3,03

Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden; es entweicht weder im Vakuum über P_2O_5 bei Zimmertemperatur noch im Trockenschrank bei 110°.

Das Monohydrat entsteht nur bei schneller Kristallisation. Wenn sich das Sulfat langsam abscheidet, so bilden sich äußerlich ähnliche Kristalle, die aber ein 1,5-Hydrat darstellen.

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$. Mol.-Gew. 603,3

	Gefunden	Berechnet
Ru	33,50	33,52
NH_3	22,71	22,58
Cl	23,24	23,51
SO_4	16,05	15,92

Das Gewicht des Salzes bleibt im Trockenschrank bei 110° konstant als Zeichen dafür, daß das Kristallwasser sehr fest gebunden ist.

5. Das Dithionat $\left[^{III}Ru(NH_3)_4Cl_2\right]_2S_2O_6$

Auf Zusatz von Dithionsäure zu einer wäßrigen Lösung des Violeo-Ruthenchlorids fallen kleine gelbe, verwachsene Prismen aus, die schwer löslich sind und das Dithionat der Reihe darstellen.

$[Ru(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$. Mol.-Gew. 640,3

	Gefunden	Berechnet
Ru	31,61	31,58
NH_3	21,26	21,27
Cl	22,23	22,15
SO_3	24,91	25,00
Summe	100,01	100,00

Das Salz ist also wasserfrei im Gegensatz zum Sulfat.

IV. Vergleich mit anderen Dichloro-Tetramminen

A. Vergleich mit den Praseo-Ruthensalzen

Bei den Violeo- und Praseo-Ruthensalzen handelt es sich um zwei völlig getrennte Reihen, die sich nicht ineinander umwandeln. Wenigstens konnte bisher kein Übergang der einen Reihe in die andere beobachtet werden, weder durch längeres Kochen in Lösung noch durch trockenes Erhitzen.

Beide isomeren Salzreihen sind orangefarbig und äußerlich durch die Farbe nicht zu unterscheiden. Geringe Abweichungen im Farbton bei den einzelnen Salzen sind im wesentlichen durch die verschiedene Kristallform und verschiedene Kristallgröße bedingt. Zwischen den beiden entsprechenden isomeren Kobaltreihen ist der Farbunterschied augenfällig, aber immerhin nicht so groß, wie man ohne eigene Kenntnis der Salze aus den Namen „Violeo“ (violett) und „Praseo“ (grün) schließen würde.

In bezug auf die Beständigkeit gegen Säuren und gegen Oxydationsmittel verhalten sich die Violeo-Ruthensalze etwa wie die

Praseo-Ruthenreihe. Dagegen besteht ein erheblicher Unterschied in der Bindungsfestigkeit des innerkomplexen Chlors. Aus den Praseosalzen wird selbst in der Hitze durch Silbernitrat das komplex gebundene Chlor kaum herausgespalten, während die Violeosalze schon bei Zimmertemperatur langsam das gesamte Chlor als Silberchlorid verlieren.

Auch bei den Komplexen der Platinmetalle mit der Koordinationszahl 4 sind cis-ständige Chloratome erheblich leichter ionisierbar als bei Transstellung. Diese Erscheinung ist in neuester Zeit von DREW und CHATTAWAY für das Cis-$\left[\overset{II}{Pt}(NH_3)_2Cl_2\right]$ durch eine sehr interessante Reaktion belegt worden[1]). Der entsprechende Vergleich bei der Koordinationszahl 6 ist nicht durchführbar, da der Komplex $\left[\overset{IV}{Pt}(NH_3)_4Cl_2\right]$ bisher nur in einer Form (wahrscheinlich als Transverbindung) bekannt ist.

Die Löslichkeit der Violeo-Ruthensalze ist im allgemeinen größer als die der Praseosalze. Insbesondere gilt diese Gesetzmäßigkeit für die Halogenide und die Nitrate. Das Violeo-Ruthenchlorid ist z. B. um ein mehrfaches leichter löslich als das Praseo-Ruthenchlorid. Eine auffallende Ausnahme von dieser Regel besteht für die neutralen Sulfate, die in der Violeoreihe erheblich schwerer löslich sind als in der Praseoreihe.

Besonders charakteristische Unterschiede für die beiden stereoisomeren Reihen zeigen sich in der Salzbildung. Schon die Grundkörper, die Chloride, sind scharf getrennt durch die Art des Kristallisierens und durch die Menge und Funktion des Kristallwassers. Das Praseochlorid enthält 1 Molekül Kristallwasser, das leicht und vollständig abgegeben wird, während von den $^3/_4$ Molekülen Kristallwasser des Violeochlorids $^2/_3\,H_2O$ ungewöhnlich fest gebunden sind. Auch die Nitrate unterscheiden sich in beiden Reihen durch den Wassergehalt. Das Praseonitrat kristallisiert mit $1\,H_2O$ im Gegensatz zum wasserfreien Violeonitrat. Die Dithionate sind in beiden Reihen wasserfrei und wenig charakteristisch.

Demgegenüber besteht ein besonders ausgeprägter Unterschied im Verhalten der Sulfate. Die Praseoreihe liefert leicht ein saures Sulfat trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]SO_4H$, das in der Violeoreihe nicht existiert, und weiter ein wasserfreies und gut lösliches neutrales Sulfat

[1]) H. D. K. DREW u. F. W. CHATTAWAY, J. chem. Soc. London **140** (1938), 198.

trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]_2SO_4$, während das schwer lösliche neutrale Sulfat der Cis-Reihe cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]_2SO_4 \cdot H_2O$ 1 Mol Kristallwasser sehr fest gebunden enthält.

B. Vergleich mit den Violeo-Kobaltsalzen

Die Violeo-Ruthensalze sind weitaus beständiger als die Violeo-Kobaltsalze in Hinblick auf die Hydrolyse der innerkomplexen Chloratome und vor allem in bezug auf die Erhaltung der Konfiguration. Die Cis-Kobaltreihe geht bekanntlich sehr leicht in die stabilere Trans-Konfiguration über, während die Cis-Ruthensalze in Lösung gekocht oder trocken auf 140° erhitzt werden können, ohne daß eine Konfigurationsänderung eintritt. Deshalb ist überhaupt erstmalig ein gründliches Studium der Violeoreihe im Falle der Ruthenammine möglich, und die abweichenden Beobachtungen bei den Violeo-Kobaltsalzen dürften vielleicht z. T. durch die geringe Beständigkeit und die dadurch bedingten Schwierigkeiten in der experimentellen Untersuchung zu erklären sein.

Die Kenntnis der Violeo-Kobaltsalze verdanken wir A. Werner[1]), der u. a. das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Dithionat beschrieben hat. Für das Nitrat und Dithionat besteht Übereinstimmung zwischen den Kobalt- und Ruthenamminen. Diese Salze kristallisieren wasserfrei und speziell das Nitrat bildet charakteristische sechsseitige Blättchen sowohl in der Kobalt- als auch in der Ruthenreihe.

Dagegen ist die Analogie für das Chlorid und das Sulfat nicht voll erfüllt. In den Löslichkeitseigenschaften entsprechen sich auch diese Kobalt- und Ruthensalze, nicht aber in der Zusammensetzung. Das Violeo-Kobaltchlorid kristallisiert nach Werner mit $^1/_2\,H_2O$, das schon bei 60° vollständig entweicht, während das Violeo-Ruthenchlorid $^3/_4\,H_2O$ enthält, von denen $^2/_3\,H_2O$ ungewöhnlich fest gebunden sind. Dem Violeo-Kobaltsulfat schreibt Werner die Formel zu $[Co(NH_3)_4)Cl_2]_2SO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ im Gegensatz zu der als Monohydrat kristallisierenden Ruthenverbindung.

Ob diese Unterschiede zu Recht bestehen, kann erst eine Neubearbeitung der Violeo-Kobaltsalze lehren. Vor allem geht aus der Werner'schen Mitteilung nicht hervor, ob das Violeo-Kobaltchlorid nach der Entwässerung noch als Violeosalz vorliegt. Vielleicht tritt dabei eine Umwandlung in das Praseosalz ein, wodurch die leichte und vollständige Entwässerung verständlich wäre.

---

[1]) A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 4817.

C. Konfiguration der Dichloro-Tetramminosalze des dreiwertigen Iridiums

Tetrammine des Rhodiums sind bisher unbekannt, dagegen kennt man seit langem eine, aber auch nur eine Reihe von Tetramminosalzen des Iridiums. Diese Verbindungen sind von PALMAER[1]) aufgefunden und später auch von WERNER[2]) untersucht worden. Über die Konfiguration haben sich die Autoren nicht geäußert.

Die Dichloro-Tetramminosalze des dreiwertigen Iridiums entstehen aus Iridium(3)-chlorid und Ammoniak (PALMAER) oder durch Erhitzen von $\left[\overset{III}{Ir}(NH_3)_4(NO_2)_2\right]Cl$ mit konzentrierter Salzsäure auf 140° (WERNER). Von den beschriebenen Iridiumsalzen können das Chlorid und das Sulfat zum Vergleich mit den Ruthenamminen dienen; das Nitrat der Iridium-Tetrammine ist leider nicht bekannt, so daß dieses in der Cis- und Transform charakteristisch unterschiedene Salz für den Vergleich ausfällt.

Aber auch allein unter Verwendung des Chlorids und Sulfats ist eindeutig zu erkennen, daß eine offensichtliche Analogie besteht zwischen diesen Iridiumamminen und der Violeo-Ruthenreihe. Die Praseo-Ruthenreihe bildet demgegenüber ganz andere Salztypen, so daß für die Dichloro-Tetrammino-Iridium(3)-salze die Cis-Konfiguration gefolgert werden muß.

Zur Begründung dieses Schlusses sei hervorgehoben, daß die Dichloro-Tetrammino-Iridiumreihe kein saures Sulfat bildet, sondern nur ein neutrales Sulfat $\left[\overset{III}{Ir}(NH_3)_4Cl_2\right]_2SO_4 \cdot H_2O$[3]), das in der Schwerlöslichkeit und Kristallform, weiter in dem Kristallwassergehalt und in der großen Bindungsfestigkeit des Kristallwassers vollkommen mit dem Violeo-Ruthensulfat übereinstimmt.

Auch das Chlorid der Iridiumreihe kann nur mit dem Violeo-Ruthenchlorid in Parallele gesetzt werden. Vor allem zeigt das Iridiumsalz die beim Violeo-Ruthenchlorid erwähnten auffallenden Kristallisationseigenschaften, denn es bildet nach PALMAER „bei schnellem Abkühlen Aggregate äußert dünner biegsamer Nädelchen".

Im Kristallwassergehalt scheint zunächst eine Abweichung zu bestehen, denn sowohl PALMAER als auch WERNER haben die Verbindung als $\left[\overset{III}{Ir}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot H_2O$ formuliert, gegenüber dem Violeo-Ruthenchlorid $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot {}^3/_4 H_2O$. Bei dem verhältnismäßig

[1]) W. PALMAER, Z. anorg. allg. Chem. **13** (1897), 211.
[2]) A. WERNER u. O. DE VRIES, Liebigs Ann. Chem. **364** (1908), 115.
[3]) A. WERNER u. O. DE VRIES, Liebigs Ann. Chem. **364** (1908), 118.

hohen Molekulargewicht des Iridiumsalzes wirkt sich aber der Unterschied zwischen $1\,H_2O$ und $^3/_4\,H_2O$ auf die Zusammensetzung nur wenig aus, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht:

	Von WERNER gefunden[1])		Berechnet	
			$1\,H_2O$ Mol.-Gew. 384,7	$^3/_4\,H_2O$ Mol.-Gew. 380,2
Ir	50,25	50,2	49,96	50,55
Cl	27,73	27,74	27,65	27,98
N	14,65	—	14,56	14,73

Für die berechneten Werte ist das „massenspektroskopische" Atomgewicht Ir = 192,2[2]) eingesetzt an Stelle des chemischen Tabellenwertes Ir = 193,1.

Man erkennt, daß die von WERNER gefundenen Werte etwa in der Mitte liegen und gleich gut auf beide Formeln passen.

Wesentlich für die Frage, ob das Violeo- oder Praseochlorid vorliegt, ist vor allem die Bindungsfestigkeit des Kristallwassers. In dieser Hinsicht zeigt das Iridiumsalz dieselben Eigenschaften wie das Violeo-Ruthenchlorid: ein geringer Teil des Kristallwassers wird verhältnismäßig leicht abgegeben, und etwa $^2/_3\,H_2O$ sind sehr fest gebunden (folgt aus PALMAER's Analysen der teilweise entwässerten Produkte).

Insgesamt ist auf jeden Fall ersichtlich, daß die Dichlorotetrammino-Iridiumreihe nicht die leiseste Analogie zu den Praseo-Ruthensalzen besitzt, dagegen ist mit den Violeo-Ruthensalzen eine unverkennbare Übereinstimmung vorhanden, die unserer Überzeugung nach bei einer Neuuntersuchung der Iridiumreihe noch stärker zum Ausdruck kommen wird.

Auch den Dinitro-tetrammino-Iridium(3)-salzen $\left[\overset{III}{Ir}(NH_3)_4(NO_2)_2\right]^+$ dürfte die Cis-Konfiguration zukommen, da diese Salze nach WERNER in die Dichlororeihe übergehen, deren Cis-Konfiguration soeben abgeleitet wurde. Die Dinitro-Iridiumammine können demgemäß als „Flavosalze" bezeichnet werden.

Aus diesen Konfigurationsbestimmungen geht hervor, daß keineswegs immer die Trans-Konfiguration die stabilere ist. Vor allem sind die Iridium-tetrammine ein lehrreiches Beispiel dafür, daß

[1]) A. WERNER u. O. DE VRIES, Liebigs Ann. Chem. **364** (1908), 117.
[2]) M. B. SAMPSON u. W. BLEAKNEY, Physic. Rev. **50** (1936), 732.

kein Grund zur Annahme der Trans-Konfiguration vorliegt, wenn nur eine Reihe von Verbindungen bekannt ist und unter den üblichen präparativen Bedingungen immer allein entsteht.

V. Zusammenfassung

I. Es werden folgende Cis-Tetrammino-Ruthen(3)-salze beschrieben:

1. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4C_2O_4\right]_2S_2O_6$ — kleine gelbe Kristalle, sehr schwer löslich.
2. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot {}^3/_4\, H_2O$ — lange glänzende, orangefarbige Nadeln, ziemlich leicht löslich. ${}^2/_3\, H_2O$ sind ungewöhnlich fest gebunden.
3. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]NO_3$ — orangefarbige, sechsseitige Blätter, wenig löslich.
4. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]_2SO_4 \cdot H_2O$ — flache orangefarbige, durchsichtige Prismen, schwer löslich.
5. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]_2S_2O_6$ — kleine gelbe, verwachsene Prismen, schwer löslich.

II. Durch Kochen mit starker Salzsäure gehen die Violeo-Ruthensalze über in:

6. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Cl_3\right]$ — kleine rote, rhombische Platten, sehr schwer löslich. „Cis"-Konfiguration wahrscheinlich.

III. Das magnetische Verhalten stützt die Dreiwertigkeit des Rutheniums. Die Salze sind paramagnetisch und besitzen ein Molmoment von rund 2 Bohr'schen Magnetonen bei Zimmertemperatur.

IV. Von den Iridium(3)-tetramminen ist bisher nur eine Reihe bekannt, für die durch Vergleich mit den Ruthenamminen die Cis-Konfiguration abgeleitet wird.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1938.

Violeosalze des Rutheniums. Dibromoreihe

Anhang: Zur Frage des Ruthenrots (Ruthenammine. X.)

Von Karl Gleu und Willy Breuel

I. Allgemeines

A. Darstellung

Die Gewinnung der Dibromo-Violeo-Ruthenreihe ist insofern von besonderem Interesse, als bisher Cis-Dibromo-Tetrammine von keinem Element erhalten werden konnten. Speziell bei den Kobaltamminen sind sämtliche Versuche zur Darstellung der Dibromo-Violeosalze fehlgeschlagen[1]). Offenbar sind diese Verbindungen sehr unbeständig und lagern sich leicht in die stabilere Trans-Konfiguration um. Bei den Diäthylendiamin-Kobalt(3)-komplexen ist sowohl die Cis- als auch die Trans-Dibromoreihe bekannt[1]).

Zur Darstellung der Dibromo-Violeo-Ruthensalze geht man aus von dem in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Oxalatokomplex $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4C_2O_4\right]_2S_2O_6$, aus dem durch Erwärmen mit starker Bromwasserstoffsäure die Oxalsäure abgespalten wird unter Ersatz durch 2 cis-ständige Bromatome.

Die Ausbeute an Dibromo-Violeo-Ruthenbromid läßt sich dadurch steigern, daß man die Zersetzung des Oxalatokomplexes zunächst bei Zimmertemperatur durch starke Schwefelsäure bewirkt und darauf unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure kurz aufkocht. Beim Erkalten scheidet sich das Rohprodukt schon kristallisiert ab. Nach Umkristallisieren aus heißer 4 n-HBr erhält man große dunkelbraunrote Kristalle von der Zusammensetzung $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot {}^1/_2H_2O$.

Dieses Bromid ist der Grundkörper für die ganze Dibromo-Violeo-Ruthenreihe. Die übrigen Salze entstehen aus dem Bromid

---

[1]) A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **386** (1912), 16.

durch doppelte Umsetzung mit anderen Säuren. Die Cis-Konfiguration folgt aus der benutzten präparativen Methode, die auf dem Ersatz der zweizähligen und damit cis-ständigen Oxalatogruppe beruht.

B. Eigenschaften

Das Wasser im Grundkörper cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot {}^1/_2\,H_2O$ gehört nicht zur Konstitution, denn es entweicht sehr leicht und vollständig schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5. Die Dihalogenostruktur ist weiter dadurch sichergestellt, daß beim doppelten Umsatz mit anderen Anionen die zwei innerkomplexen Bromatome immer erhalten bleiben. Gewisse Salze, wie das Nitrat $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]NO_3$ und das Dithionat $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]_2S_2O_6$, sind noch dazu wasserfrei, so daß eine Aquostruktur ausgeschlossen ist.

Die beiden innerkomplexen Bromatome sind nicht besonders fest gebunden. Schon bei Zimmertemperatur wird nach Zusatz von Silbernitrat das gesamte Brom als Silberbromid ausgefällt. Die Reaktion verläuft nicht augenblicklich, sondern zunächst tritt eine Dunkelfärbung auf, die allmählich immer mehr verschwindet, bis die Lösung vollkommen farblos wird. An diesem Zeitpunkt ist die Abspaltung des gesamten Broms als Silberbromid vollständig. In der farblosen Lösung dürften die Diaquosalze $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{+++}$ vorhanden sein, deren Isolierung bisher nicht durchgeführt wurde.

Gegen Mineralsäuren ist die Dibromo-Violeoreihe des Rutheniums recht beständig. Die Salze können z. B. mit starker Bromwasserstoffsäure kurze Zeit gekocht werden, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Bei längerem Kochen tritt eine Veränderung ein; die Lösung verfärbt sich und es scheiden sich in geringer Ausbeute kleine dunkle Kristalle ab, die ungefähr der Zusammensetzung $[Ru(NH_3)_3Br_3]$ entsprechen. Die Reindarstellung dieses Triammins ist bisher zurückgestellt worden, da die gründliche Charakterisierung der Triamminoreihe des Rutheniums außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung liegt.

Magnetisch verhalten sich die Dibromo-Violeo-Ruthensalze erwartungsgemäß. Geprüft wurde das Bromid $[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot {}^1/_2\,H_2O$, das paramagnetisch ist und bei Zimmertemperatur ein Molmoment von rund 2 Bohr'schen Magnetonen besitzt in Übereinstimmung mit den übrigen Ruthen(3)-amminen. Diese Tatsache ist ein weiterer Hinweis darauf, daß das Ruthenium in den Dibromo-Violeosalzen dreiwertig ist. Demnach geht unter den Darstellungsbedingungen für diese Reihe keine Reduktion durch die Oxalsäure vor sich.

II. Die einzelnen Salze

1. Das Bromid $[^{III}Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot {}^1/_2 H_2O$

Der Grundkörper der Dibromo-Violeo-Ruthenreihe bildet bei Kristallisation aus nicht zu verdünnter Bromwasserstoffsäure derbe, sehr charakteristische Kristalle mit großen glänzenden Flächen. Die Kristalle weisen eigenartige Verwachsungen auf, die eine Beschreibung der äußeren Kristallform sehr erschweren. In großen Exemplaren erscheinen die Kristalle in der Aufsicht tief dunkel bis fast schwarz, während kleinere Kristalle eine bräunlich-rote Farbe besitzen. Die Lösung des Salzes ist auffallend hell gefärbt (nur gelb bis orange). Dieselbe Eigenschaft hat auch das isomere Praseosalz. Das Dibromo-Violeo-Ruthenbromid ist in der Hitze ziemlich leicht löslich; durch überschüssige Bromwasserstoffsäure wird die Löslichkeit herabgesetzt.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br \cdot {}^1/_2 H_2O$. Mol.-Gew. 418,0

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,24	24,18
NH_3	16,40	16,30
Br	57,35	57,36
H_2O	2,13	2,16
Summe	100,12	100,00

Das Kristallwasser entweicht leicht bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5. Analyse des entwässerten Salzes:

$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$. Mol.-Gew. 409,0

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,80	24,72
NH_3	16,57	16,66
Br	58,60	58,62
Summe	99,97	100,00

Das Ergebnis der magnetischen Messung des Bromid-Halbhydrats zeigt folgende Tabelle:

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\mu = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{mol} \cdot T}$
293°	+ 3,761	+ 1571	1,927

Wenn man die Kristallisation des Bromids bei hoher Salzkonzentration in ziemlich verdünnter Bromwasserstoffsäure durchführt, so erscheinen lange Nadeln, die einen viel helleren Farbton besitzen als die vorher beschriebenen Kristalle. Vielleicht stellen diese Nadeln nur eine andere Kristallform des Dibromo-Violeo-

bromids dar. Möglicherweise tritt aber auch unter diesen Bedingungen eine strukturelle Veränderung ein. Der Sachverhalt ist noch nicht aufgeklärt.

2. Das Nitrat $[Ru^{III}(NH_3)_4Br_2]NO_3$

Dieses Salz entsteht aus der wäßrigen Lösung des Bromids auf Zusatz von überschüssiger verdünnter Salpetersäure. Erwärmen ist dabei zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt. Das Nitrat bildet gelbrote quadratische Blättchen, die ziemlich schwer löslich sind.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]NO_3$. Mol.-Gew. 391,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	25,78	25,85
Gesamt-N	17,89	17,91
Br	40,83	40,88

Das lufttrockene Salz ist somit wasserfrei.

3. Das Sulfat $[Ru^{III}(NH_3)_4Br_2]_2SO_4 \cdot H_2O$

Aus der wäßrigen Lösung des Bromids wird dieses Salz durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure gefällt. Es erscheint in Form von rötlich-violett schillernden Blättchen, die schwer löslich sind. Ein saures Sulfat haben wir nicht beobachtet.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]_2SO_4 \cdot H_2O$. Mol.-Gew. 772,1

	Gefunden	Berechnet
Ru	26,23	26,18
NH_3	17,57	17,65
Br	41,50	41,40
SO_4	12,45	12,44
H_2O	—	2,33

Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden, denn bei 110° im Trockenschrank tritt kein Gewichtsverlust ein.

4. Das Dithionat $[Ru^{III}(NH_3)_4Br_2]_2S_2O_6$

Zur Darstellung versetzt man die Lösung des Bromids mit wäßriger Dithionsäure. Das Dithionat fällt in Form kleiner orangefarbiger Nadeln aus, die schwer löslich sind.

$[Ru(NH_3)_4Br_2]_2S_2O_6$. Mol.-Gew. 818,2

	Gefunden	Berechnet
Ru	24,65	24,72
NH_3	16,63	16,65
Br	39,11	39,06
SO_3	19,50	19,57
Summe	99,89	100,00

Das Salz kristallisiert also ohne Wasser wie das Nitrat.

III. Vergleich mit anderen Ruthen(3)-tetramminen

A. Vergleich mit den Dibromo-Praseo-Ruthensalzen

Die Dibromo-Violeo- und die Dibromo-Praseo-Ruthensalze stellen wie die entsprechenden Dichloro-Verbindungen zwei grundverschiedene Reihen dar, die in Lösung oder als kristallisierte Salze leicht zu unterscheiden sind. Eine Umwandlung der Cis- in die Trans-Konfiguration oder umgekehrt ist bisher nicht beobachtet worden. Beim Erhitzen in Lösung oder in festem Zustand behält jede Reihe ihre Konfiguration bei. Die ungewöhnliche Beständigkeit unterscheidet die Ruthenverbindungen sehr stark von den Kobalt(3)-tetramminen.

Die beiden Reihen von Dibromo-Ruthen(3)-tetramminen ähneln sich weitgehend in der Farbe, deren Grundton Rot ist. Eine gewisse Abstufung ist aber unverkennbar, denn in der Trans-Reihe liegt ein violetter Einschlag vor, während die Cis-Verbindungen mehr nach Braun zu abschattiert sind. In Lösung ist kaum ein Unterschied in der Farbe zu bemerken.

Auch in der Beständigkeit, speziell gegen Säuren, besteht eine weitgehende Übereinstimmung. Dagegen sind die Violeosalze gegenüber der Praseoreihe gekennzeichnet durch die erheblich geringere Haftfestigkeit der beiden innerkomplexen Bromatome. Diese Tatsache kann gut zur Unterscheidung der beiden stereoisomeren Reihen dienen.

Im Hinblick auf die Löslichkeit kann man als Regel ansehen, daß die Cis-Salze leichter löslich sind als die Salze mit Trans-Konfiguration. Wenigstens trifft diese Regel für die Halogenide und Nitrate zu. Eine auffallende Ausnahme machen die Sulfate, denn das Violeosulfat ist erheblich schwerer löslich als das Sulfat der Trans-Konfiguration.

Bei den Salzen besteht kein Unterschied in der Zusammensetzung für die wasserfreien Nitrate und Dithionate. Dagegen enthält das Praseo-bromid trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot H_2O$ ein Molekül Kristallwasser, während das Violeobromid cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot {}^1/_2 H_2O$ nur mit ${}^1/_2 H_2O$ kristallisiert. Am schärfsten aber unterscheiden sich die beiden Reihen in den Sulfaten. Von der Trans-Konfiguration leitet sich ein saures Sulfat ab trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]SO_4H$, das in der Cis-Reihe nicht beobachtet wird. Und weiter ist das neutrale Praseosulfat trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]_2SO_4$ wasserfrei, während das Violeosulfat

cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]_2SO_4 \cdot H_2O$ 1 Molekül Kristallwasser in fester Bindung enthält.

B. Vergleich mit den Dichloro-Violeo-Ruthensalzen

Äußerlich unterscheiden sich die Bromokomplexe von den Chlorokomplexen wie immer durch die erheblich tiefere Farbe, im übrigen ist aber eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen von Cis-Dihalogeno-Ruthen(3)-amminen vorhanden. Vor allem erstreckt sich die Analogie auf die Haftfestigkeit des innerkomplexen Halogens. Ein großer Unterschied in dieser Hinsicht ist nicht zu bemerken.

Auch in der Salzbildung kommt die Analogie klar zum Ausdruck. Die Nitrate cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]NO_3$ sind wasserfrei und kristallisieren in Blättchen (im Falle der Dichloro-Verbindung sechsseitig, beim Dibromosalz quadratisch). Die Dithionate cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]_2S_2O_6$ sind ebenfalls wasserfrei und werden nadelförmig gefällt. Besonders charakteristisch sind die schwer löslichen neutralen Sulfate cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2(Br_2)\right]_2SO_4 \cdot H_2O$, die in beiden Reihen flache Kristalle liefern und das Kristallwasser sehr fest gebunden enthalten.

Die Halogenide können zum Vergleich nicht herangezogen werden, da wir in der Cis-Dichlororeihe nur das Chlorid und in der Cis-Dibromoreihe nur das Bromid dargestellt haben. Es ist nicht ohne Interesse sich zu fragen, ob z. B. das Dibromo-Violeochlorid dasselbe eigenartige $^3/_4$-Hydrat mit den merkwürdigen Kristallisationseigenschaften liefert wie das Cis-Dichlorochlorid; oder ob das Cis-Dichlorobromid wie das Cis-Dibromobromid als Halbhydrat in den charakteristischen derben, glänzenden Kristallen erscheint. Bei der großen Zahl der auf dem Gebiet der Ruthenammine noch zu lösenden Aufgaben sind solche Fragen freilich schneller gestellt als experimentell beantwortet.

Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der beiden Violeo-Ruthenreihen ist es immerhin auffallend, daß ein gewisser Unterschied im Verhalten gegen die Halogenwasserstoffsäuren vorliegt. Die Cis-Dichlorosalze liefern beim längeren Kochen mit Salzsäure in guter Ausbeute und in reinem Zustand den Grundkörper der Triamminoreihe cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Cl_3\right]$. Aus den Cis-Dibromosalzen entsteht bei fortgesetztem Kochen mit Bromwasserstoffsäure das entsprechende $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_3Br_3\right]$, aber weder rein noch in größerer Menge.

Vielleicht deutet dieser Umstand auf eine Umlagerung der Dibromo-Violeosalze in die Praseoreihe hin. Wegen der bekannten Tatsachen auf dem Gebiet der Kobaltammine ist eine solche Umlagerung für die Dibromosalze eher zu erwarten als für die Dichlororeihe.

IV. Anhang: Über das „Ruthenrot"

Im Jahre 1892 entdeckte A. Joly[1]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ruthentrichlorid das Ruthenrot und bestimmte die Zusammensetzung dieses äußerst intensiv farbigen Körpers zu $2\left(\begin{matrix}\overset{III}{Ru}Cl_2\\OH\end{matrix}\right)\cdot 7NH_3\cdot 3H_2O$. Über vier Jahrzehnte lang wurde über diese interessante Substanz chemisch nichts Neues bekannt, bis im Jahre 1935 eine Mitteilung über die auffallende Redox-Indikator-Eigenschaft des Ruthenrots erfolgte[2]). Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für eine nähere Beschäftigung mit dem Konstitutionsproblem des Ruthenrots, das Herr K. Rehm als Doktorarbeit[3]) im Herbst 1934 in Angriff nahm. In der im Oktober 1935 abgeschlossenen Dissertation konnte eine eindeutige Aufklärung nicht gegeben werden, dafür wurden aber als Hauptergebnis bei diesen Untersuchungen über das Ruthenrot die Grundkörper der Ruthen(3)-ammine, die Luteo- und Purpureosalze, aufgefunden und erstmalig im Oktober 1935 bekannt gegeben[4]).

Zu Anfang des Jahres 1936 erschien nun eine Arbeit von Morgan und Burstall[5]), in der das Ruthenrot als Ruthen(3)-tetraammin $\left[\begin{matrix}\overset{III}{Ru}(NH_3)_4\overset{Cl}{\underset{OH}{}}\end{matrix}\right]Cl\cdot H_2O$ formuliert wird. Über die Konfiguration (cis oder trans) äußern sich die Autoren nicht. Aus dem Ruthenrot entsteht nach Morgan und Burstall mit Salzsäure das Dichloroprodukt $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl\cdot 2H_2O$ als braunes kristallines Pulver. Durch Umsatz des Ruthenrots mit Kaliumbromid und anschließende Einwirkung von Bromwasserstoffsäure erhalten die englischen Autoren das Dibromosalz $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br\cdot H_2O$ als dunkelbraunen kristallinen Niederschlag, der nach Behandlung mit Ammoniak das „Brom-Ruthenrot" $\left[\begin{matrix}\overset{III}{Ru}(NH_3)_4\overset{Br}{\underset{OH}{}}\end{matrix}\right]Br\cdot H_2O$ liefert.

---

[1]) A. Joly, Compt. rend. **114** (1892), 291; **115** (1892), 1299.

[2]) K. Gleu u. R. Hubold, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 312.

[3]) K. Rehm, Dissertation Jena, 1935.

[4]) K. Gleu, Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung in Halle, Oktober 1935. Z. angew. Chem. **48** (1935), 712.

[5]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, J. chem. Soc. London **138** (1936), 41.

Nach diesen Ergebnissen von Morgan und Burstall müßte das Ruthenrot sowie die davon abgeleiteten Substanzen zu den einkernigen Ruthen(3)-tetramminen gehören, die als Cis- und Trans-Verbindungen mit eindeutigem Konfigurationsbeweis von uns in der VII.—X. Mitteilung über Ruthenammine beschrieben wurden. Die Auffassung der Ruthenrotgruppe als einkernige Ruthen(3)-tetrammine ist aber aus folgenden Gründen nicht haltbar:

1. Sämtliche einkernigen Ruthen(3)-ammine sind so gut wie farblos im Vergleich zu dem äußerst tieffarbigen Ruthenrot. Auch die von Morgan und Burstall im Ruthenrot angenommene Hydroxogruppe kann die intensive Farbe nicht bedingen, da die Hydroxo-Pentammino-Ruthen(3)-reihe[1]) ebenfalls farblos ist.

2. Sämtliche einkernigen Ruthen(3)-ammine sind gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Wenn eine Oxydation überhaupt eintritt, so erfolgt sie in irreversibler Weise unter Zerstörung des Komplexes und Bildung von Ruthentetroxyd. Das Ruthenrot dagegen ist leicht und reversibel oxydierbar, z. B. schon in verdünntester Lösung und augenblicklich durch Ferrichlorid bei Zimmertemperatur. Das Umschlagspotential des Ruthenrots als Redox-Indikator liegt in 1 n-H_2SO_4 bei + 0,55 Volt, gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode.

3. Sämtliche einkernigen Ruthen(3)-ammine sind paramagnetisch mit einem Molmoment von rund 2 Bohr'schen Magnetonen bei Zimmertemperatur. Demgegenüber ist das Ruthenrot diamagnetisch oder höchstens schwach paramagnetisch.

4. Das aus dem Ruthenrot als braunes kristallines Pulver entstehende $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot 2H_2O$ ist schon wegen der Kristallisationseigenschaften und wegen des Kristallwassergehaltes bestimmt verschieden von den orangefarbigen, zentimeterlangen, glänzenden, prismatischen Nadeln des Praseochlorids trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot H_2O$ und des Violeochlorids cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Cl_2\right]Cl \cdot {}^3/_4H_2O$. Der dunkelbraune kristalline Niederschlag $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot H_2O$ aus dem Ruthenrot stimmt formelmäßig mit den glänzenden violettroten Prismen des Dibromo-Praseobromids trans-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot H_2O$ überein, im Gegensatz zum Halbhydrat des Dibromo-Violeobromids cis-$\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot {}^1/_2H_2O$. In den Eigenschaften besteht aber nicht die leiseste Ähnlichkeit zu einer der beiden stereoisomeren Reihen von Dibromo-Ruthen(3)-tetra-

[1]) K. Gleu u. W. Cuntze, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 187.

amminen. Vor allem werden nach MORGAN und BURSTALL sämtliche aus dem Ruthenrot gewonnenen Dihalogeno-Tetrammio-Ruthen(3)-salze durch wäßriges Ammoniak augenblicklich in Ruthenrot zurückverwandelt, während sowohl die Praseo- als auch Violeo-Ruthensalze unter diesen Bedingungen keine Spur Ruthenrot liefern.

Die erörterten Tatsachen zwingen dazu, die Formulierung des Ruthenrots als $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4\overset{Cl}{OH}\right]Cl \cdot H_2O$ abzulehnen. Trotzdem bestehen enge Zusammenhänge zwischen den so gut wie farblosen einkernigen Ruthen(3)-amminen und den äußerst tieffarbigen Körpern vom Typus des Ruthenrots. Auf derartige Beziehungen ist schon in der ersten Mitteilung über Luteo- und Purpureo-Ruthensalze [1]) hingewiesen worden. Diese Zusammenhänge aufzudecken, erscheint heute nach Kenntnis der einkernigen Grundkörper der Ruthenammine als besonders reizvolles Problem.

V. Zusammenfassung

I. Es werden folgende Cis-Dibromo-Tetrammino-Ruthen(3)-salze beschrieben:

1. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]Br \cdot {}^1/_2H_2O$ — charakteristische große braunrote Kristalle mit glänzenden Flächen. In der Kristallform schwer zu beschreiben. Heiß leicht löslich. Das Kristallwasser ist locker gebunden.
2. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]NO_3$ — rote quadratische Blättchen, ziemlich schwer löslich.
3. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]_2SO_4 \cdot H_2O$ — rötlich-violett schillernde Blättchen, schwer löslich. Das Kristallwasser wird bei 110° nicht abgegeben.
4. $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4Br_2\right]_2S_2O_6$ — kleine orangefarbige Nadeln, schwer löslich.

II. Die Salzreihe besitzt die Cis-Konfiguration wegen der Darstellung aus dem Oxalato-Tetrammino-Komplex $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4C_2O_4\right]^+$. Eine Umlagerung in die isomere Trans-Reihe ist bisher nicht beobachtet worden.

III. Das magnetische Verhalten entspricht der Formulierung mit dreiwertigem Ruthenium. Die Salze sind paramagnetisch und besitzen wie die übrigen Ruthen(3)-ammine bei Zimmertemperatur ein Molmoment von rund 2 BOHR'schen Magnetonen.

IV. Die Formulierung des Ruthenrots als $\left[\overset{III}{Ru}(NH_3)_4\overset{Cl}{OH}\right]Cl \cdot H_2O$ (MORGAN und BURSTALL) wird widerlegt.

[1]) K. GLEU u. K. REHM, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 237.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1938.

Über die Löslichkeit der Polythionate

II. Die Löslichkeit der Natrium- und Ammoniumpolythionate[1])

Von A. Kurtenacker und G. László

Mit 3 Abbildungen im Text

Im Anschluß an die in der 1. Mitteilung behandelten Löslichkeitsbestimmungen der Kaliumpolythionate untersuchten wir nun die Löslichkeitsverhältnisse der Natrium- und Ammoniumsalze. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Darstellung der verwendeten Salze: Die Tri- und Tetrathionate von Natrium und Ammonium wurden durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die entsprechenden Thiosulfate hergestellt. Die früher[2]) gegebene Arbeitsvorschrift für die Gewinnung von Natriumtetrathionat auf diesem Wege kann nach den jetzt durchgeführten Versuchen etwas vereinfacht werden: Man versetzt das Gemisch von 200 g fein gepulvertem $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ und 40—45 cm³ gesättigter schwefliger Säure in einem Erlenmeyerkolben von 300 cm³ Inhalt mit 5 cm³ gesättigter wäßriger Lösung von arseniger Säure, wägt den Kolben samt Inhalt und leitet durch die gelb gefärbte Masse SO_2-Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25—30 Litern/Stunde. Der Kolben wird zeitweilig umgeschüttelt und man sorgt durch Kühlen mit Wasser dafür, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 13—15° nicht übersteigt. Das Thiosulfat geht allmählich in Lösung, es entsteht eine tiefgelbe, klare Flüssigkeit und nach ungefähr 45 Minuten beginnt Natriumtetrathionat auszufallen. Das Einleiten von SO_2 wird fortgesetzt, bis das Reaktionsgefäß samt Inhalt um 77—77,5 g an Gewicht zugenommen hat (Zeiterfordernis im ganzen etwa 1 Stunde). Man schüttelt nun den Kolbeninhalt gut durch und nutscht die Kristallmasse des Tetrathionates ohne weitere Verzögerung scharf ab.

Die Mutterlauge dient zur Gewinnung von Natriumtrithionat: Man leitet in die gelbe Lösung noch einige Minuten SO_2 ein, kühlt mit Eis-Kochsalzmischung und versetzt unter mechanischem Rühren so lange mit Alkohol (etwa 400 cm³), bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Der Kristallbrei wird auf der Nutsche abgesaugt.

Die Ausbeuten betragen ungefähr 60 g Natriumtetrathionat und 50—60 g Natriumtrithionat. Zur Reinigung werden die Salze gleich nach der Darstellung in möglichst wenig Wasser von 30—35° gelöst (bei Tetrathionat zweckmäßig unter Zusatz von etwas Essigsäure). Man filtriert, kühlt das Filtrat

---

[1]) I. Mitteilung: A. Kurtenacker u. W. Fluss, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 125.

[2]) A. Kurtenacker u. K. Matejka, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930), 383.

mit Eis-Kochsalz und fällt unter mechanischem Rühren mit Alkohol. Die gereinigten Salze werden scharf abgenutscht, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und schließlich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet. Natriumtetrathionat entspricht dann der Formel $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$, Natriumtrithionat ist wasserfrei.

Zur Darstellung von Ammoniumtetrathionat und Ammoniumtrithionat verfährt man ähnlich wie bei der Herstellung der Natriumsalze, nur sind die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer zu ändern: Man versetzt 300 g fein gepulvertes Ammoniumthiosulfat mit 150—155 cm³ gesättigter schwefliger Säure und 10 cm³ gesättigter wäßriger Lösung von arseniger Säure. SO_2 wird unter Kühlung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 – 30 Litern/Stunde durchgeleitet, bis die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes 192—193 g beträgt (Dauer ungefähr $2^1/_2$ Stunden). Man erhält etwa 190 g Ammoniumtetrathionat; das Filtrat wird wie bei dem Natriumsalz angegeben auf Trithionat verarbeitet. Zur Ausfällung sind etwa 700 cm³ Alkohol erforderlich, die Ausbeute beträgt etwa 130 g Ammoniumtrithionat. Die Reinigung erfolgt wie bei den Natriumsalzen, die reinen Ammoniumsalze sind wasserfrei.

Natriumpentathionat wurde dargestellt, indem man nach RASCHIG[1]) gewonnenes Kaliumpentathionat mit der nach der Gleichung $K_2S_5O_6 + 2NaClO_4 = Na_2S_5O_6 + 2KClO_4$ berechneten Menge Natriumperchlorat umsetzte. Man verfährt wie folgt: 30—45 g $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\,H_2O$ werden unter Rühren in möglichst wenig (100—120 cm³) Wasser von 35° gelöst. Man filtriert, kühlt das Filtrat mit Eis-Kochsalzmischung und fügt hierauf die berechnete Menge $NaClO_4$-Lösung unter mechanischem Rühren in so kleinen Anteilen zu, daß sich die Flüssigkeit durch die frei werdende Reaktionswärme auf nicht mehr als ungefähr – 5° erwärmt. Die Natriumperchloratlösung (mit 0,68—0,74 g $NaClO_4$ je cm³) wird durch genaues Neutralisieren von etwa 50%-iger reinster NaOH-Lösung mit 70%-iger Perchlorsäurelösung hergestellt. Die genauen Gehalte der NaOH- und $HClO_4$-Lösung sind vor dem Mischen durch Titration mit n-Säure, bzw. n-Lauge festzustellen. Das bei der Umsetzung mit Natriumperchlorat abgeschiedene $KClO_4$ wird abfiltriert, das Filtrat wird mit Salzsäure oder Perchlorsäure angesäuert und hierauf im Vakuum bei 35—40° auf ein kleines Volumen eingeengt. Man kühlt die zurückbleibende klare Lösung mit Eis-Kochsalzmischung und läßt zur Ausfällung des Natriumpentathionates ein Gemisch von Äther und Alkohol (1 : 4) unter mechanischem Rühren tropfenweise zufließen. Das abgeschiedene Salz (10—14 g) enthält stets beträchtliche Mengen Tetrathionat, außerdem meist etwas Chlorid, Perchlorat und Sulfat. Zur Reinigung wird es, wie bei Tetra- und Trithionat angegeben, umgefällt, nur benutzt man zur Wiederfällung nicht reinen Alkohol, sondern ein Gemisch von Äther und Alkohol. Das gereinigte Salz war frei von Chlorid, Perchlorat und Sulfat, es enthielt aber noch immer 16—24% $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$. Pentathionat selbst ist nach den durchgeführten Analysen in dem Gemenge als Dihydrat $Na_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$, vorhanden. Die Beimengung von Tetrathionat

[1]) F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 275ff.; vgl. auch A. KURTENACKER u. W. FLUSS, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 126.

störte bei der Untersuchung der Lösungsgleichgewichte im System $Na_2S_4O_6$–$Na_2S_5O_6$–H_2O nicht, man verzichtete daher auf weitere Reinigung.

Geringe Mengen Natriumpentathionat wurden auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von Kaliumpentathionat nach RASCHIG gewonnen. Läßt man nämlich die bei diesem Verfahren anfallende sirupöse Flüssigkeit vor der Umsetzung mit Kaliumacetat einige Tage stehen, so scheiden sich gut ausgebildete, fast farblose Kristalle ab. Sie wurden abgenutscht, vorsichtig mit Wasser abgedeckt, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Die Kristalle, die sich auch bei monatelanger Aufbewahrung nicht zersetzen, sind nahezu reines Natriumpentathionat-Dihydrat, $Na_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$.

Ammoniumpentathionat ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Wir versuchten, das Salz nach verschiedenen Methoden herzustellen, und zwar durch Umsetzung von Kaliumpentathionat mit Ammoniumperchlorat, durch Fällung der RASCHIG'schen sirupösen Pentathionatlösung mit Ammoniumacetat, schließlich durch Anwendung des RASCHIG'schen Pentathionatverfahrens auf Ammoniumthiosulfat als Ausgangsmaterial und Behandlung der zur Sirupkonsistenz eingedampften Lösung mit Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat. Die Versuche zeigten, daß man auf jedem der angegebenen Wege Ammoniumpentathionat gewinnen kann. Die Produkte ließen aber in bezug auf Reinheit sehr zu wünschen übrig; je nach Art der Herstellung waren nämlich beträchtliche Anteile von Ammoniumsulfat, -chlorid, -perchlorat, -tetrathionat, Natriumpolythionaten usw. zugegen. Die Ausbeuten waren überdies so schlecht, daß es nur mit Aufwand von sehr viel Material und Zeit möglich gewesen wäre, die für die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen notwendigen Mengen Salz herzustellen. Wir verzichteten deshalb auf die Durchführung dieser Bestimmungen. Durch Auflösen der Rohprodukte in Wasser von 35°, filtrieren und Abkühlen des Filtrates auf $-10°$ ergaben sich einige Gramm eines Präparates mit 83,7% Ammoniumpentathionat und 8% Ammoniumtetrathionat. Da weitere Verunreinigungen nicht vorhanden waren, dürfte der auf 100% fehlende Rest Wasser sein. Ammoniumpentathionat kristallisiert also sehr wahrscheinlich ebenso wie Kaliumpentathionat mit 1,5 Molen Wasser. Bei der Aufbewahrung im Exsikkator wird das Wasser nicht abgegeben.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen: Man verfuhr teils wie in der ersten Mitteilung angegeben, teils bereitete man gesättigte Lösungen der zu untersuchenden Polythionate bei Temperaturen, die um etwa 20° höher lagen als die Temperaturen, für welche die Löslichkeit bestimmt werden sollte. 3—10 g der auf die letzte Art erhaltenen klaren Lösungen wurden in Fläschchen von 30—100 cm^3 Inhalt im Thermostaten bei der gewünschten Temperatur 1 Stunde lang geschüttelt. Längeres Schütteln ist nach besonderen Versuchen ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Der ausgefallene Bodenkörper wurde von der Lösung getrennt, indem man den Inhalt der Fläschchen rasch durch einen auf die Versuchstemperatur vorgewärmten oder vorgekühlten Goochtiegel mit doppelter Filtrierpapiereinlage goß. Filtrat und feuchter Bodenkörper wurden gewogen, in 100 cm^3-Meßkolben gebracht und nach dem Verdünnen oder Lösen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen wurden schließlich nach den früher beschriebenen Verfahren analysiert. Die Versuchsergebnisse

stimmten innerhalb enger Fehlergrenzen mit jenen überein, die nach der in der ersten Mitteilung eingehaltenen Arbeitsweise erhalten wurden.

Löslichkeit der Einzelsalze in Wasser: Die Polythionatlösungen erleiden beim Schütteln mit den festen Bodenkörpern im Thermostaten mehr oder weniger weitgehende Zersetzung (vgl. unten). Als Zersetzungsprodukte bilden sich aus Trithionat kleine Mengen Tetrathionat (neben Thiosulfat), aus Tetrathionat kleine Mengen Tri- und Pentathionat. Die Zersetzungsprodukte setzen die Löslichkeit der Polythionate herab. Die direkt bestimmten Löslichkeitswerte (in Tabelle 1 mit * bezeichnet) sind daher meist etwas zu niedrig. Die nicht besonders bezeichneten Zahlen der Tabelle 1, die den

Tabelle 1

Bodenkörper	Löslichkeit in Gew.-%[1]) bei		
	0°	20°	30°
$Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$	37,6*, 37,8	52,2*, 52,9	58,9*
$Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$	41,3*, 41,3	49,7*, 50,4	54,9*
$Na_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$	32,9	52,0	—
$(NH_4)_2S_3O_6$	53,0*, 53,4	56,0*, 56,9	58,2*
$(NH_4)_2S_4O_6$	51,0*, 51,4	54,2*, 54,5	56,2*
$K_2S_3O_6$	8,1	18,4	—
$K_2S_4O_6$	12,6	23,2	—
$K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5H_2O$ . . .	15,5	24,8	—

wahren Löslichkeiten der Polythionate näher kommen dürften, sind aus den Untersuchungen an den Zweisalzsystemen abgeleitet, indem man die dort festgestellten Löslichkeitskurven bis zum Schnitt mit den Koordinatenachsen verlängerte (vgl. Abb. 1—3). Zum Vergleich sind in Tabelle 1 auch die früher bestimmten Löslichkeiten der Kaliumpolythionate aufgenommen.

Man erkennt, daß sich die Natrium- und Ammoniumpolythionate in Wasser viel leichter lösen als die Kaliumsalze. Bei den Kaliumsalzen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Schwefelgehalt des Polythionates zu. Aus einem Gemisch von Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat, das z. B. bei der Einwirkung von SO_2 auf Kaliumthiosulfatlösung entsteht, kristallisiert also zunächst viel Kaliumtrithionat aus. Das Verfahren ist demnach zur Darstellung von Kaliumtrithionat geeignet. Läßt man SO_2 auf Lösungen von Natrium- oder Ammoniumthiosulfat einwirken, so erhält man reichliche Abscheidungen der Tetrathionate, und erst die Mutterlauge liefert die Trithionate

[1]) Gew.-% hier und in allen weiteren Tabellen = Gramm wasserfreien Salzes je 100 g Lösung.

(vgl. oben S. 359, 360). Man sollte also erwarten, daß Natrium- und Ammoniumtetrathionat sich in Wasser bedeutend schwerer lösen als die Trithionate. Wie Tabelle 1 zeigt, ist das aber nicht der Fall. Die unten angeführten Versuche in den Zweisalzsystemen werden zeigen, daß die Abscheidung der Tetrathionate auf die löslichkeitsvermindernde Wirkung der anwesenden Trithionate zurückzuführen ist.

Die Temperatur hat auf die Löslichkeit der Ammoniumpolythionate einen geringen Einfluß, bei den Natriumsalzen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur beträchtlich zu.

Die in Natriumtrithionat auftretenden Bodenkörper haben nach wiederholt ausgeführten Analysen nur dann die Zusammensetzung des Trihydrates, $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$, wenn die Kristallisation unterhalb der Raumtemperatur erfolgt. Bei 20° oder 21° ergaben sich Niederschläge, die bloß etwa 2 Mole Wasser enthielten. Ein Dihydrat des Natriumtrithionates ist aber bisher nicht bekannt. Dagegen stellte schon WILLSTÄTTER[1]) fest, daß das Trihydrat sein Wasser leicht abgibt und in das wasserfreie Salz übergeht. Eigene Versuche bestätigen, daß Kristalle von $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$ nahezu wasserfrei werden, wenn man sie durch 48 Stunden an der Luft liegen läßt oder 20 Stunden lang im Exsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt. Fällt man konzentrierte Natriumtrithionatlösung mit Alkohol, so scheidet sich nach RASCHIG[2]) und nach eigenen Versuchen unmittelbar wasserfreies $Na_2S_3O_6$ ab. Demnach darf man wohl annehmen, daß die bei den Löslichkeitsversuchen über 20° auftretenden Niederschläge nicht Dihydrat sind, sondern Gemenge von Trihydrat und wasserfreiem Salz. Trifft dies zu, so dürfte der Übergangspunkt zwischen Trihydrat und wasserfreiem Salz in der Nähe von 20° liegen. Bei den anderen in Tabelle 1 angeführten Salzen vollzieht sich, soweit bisher festgestellt, innerhalb der untersuchten Temperaturgrenzen kein Wechsel in der Zusammensetzung des Bodenkörpers.

System $Na_2S_3O_6$—$Na_2S_4O_6$—H_2O: Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 und in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Tri-tetrathionatlösungen zersetzten sich während des Schüttelns im Thermostaten besonders bei 20° merklich. Bei 0° waren nur in den Versuchen 6—9 Zersetzungsprodukte festzustellen. Als solche treten Thiosulfat, Sulfat und freie Säure auf, die vom Zerfall des Trithionates herrühren: $S_3O_6'' + H_2O = SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$, und Pentathionat,

[1]) R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903), 1832.

[2]) G. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 294 (Verlag Chemie, 1924).

Tabelle 2

Nr.	Temp. °C	Zusammensetz. d. Lösungen in Gew.-%				Bodenkörper ($Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O = S_4$) ($Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O = S_3$)
		$Na_2S_3O_6$	$Na_2S_4O_6$	$Na_2S_5O_6$	$Na_2S_2O_3$	
1	0	0	41,3	0	0	
2		2,9	39,8	0	0	
3		11,9	33,7	0	0	
4		16,6	28,2	0	0	S_4 (Kurve C_1B_1)
5		20,6	26,9	0	0	
6		28,6	22,4	0	Spur	
7		30,9	21,0	2,5	„	
8		32,8	20,8	1,2	0,2	$S_4 + S_3$ (Punkt B_1)
9		34,4	16,2	0,3	0	
10		36,7	5,6	0	0	S_3 (Kurve B_1A_1)
11		36,6	3,9	0	0	
12		37,6	0,4	0	0,2	
13	20	1,4	49,7	0,5	0	
14		1,3	48,0	0,8	0	
15		5,1	45,8	2,0	0	
16		8,3	41,4	1,8	0	
17		9,8	40,4	3,2	0	
18		12,1	37,9	2,3	0	S_4 (Kurve C_2B_2)
19		21,3	30,5	3,4	Spur	
20		23,3	29,2	2,4	0,1	
21		25,3	27,3	2,2	0,1	
22		34,0	21,6	2,8	0,1	
23		36,2	20,7	1,9	0,3	
24		38,8	19,3	1,6	0,4	$S_4 + S_3$ (Punkt B_2)
25		40,0	17,8	1,1	0,6	
26		43,1	12,7	0,7	0,2	S_3 (Kurve B_2A_2)
27		46,7	6,4	0,4	0,6	
28		52,2	0,6	0	0,4	

das bei der Zersetzung des Tetrathionates entsteht: $2\,S_4O_6'' = S_5O_6'' + S_3O_6''$. Pentathionat und Thiosulfat wurden quantitativ bestimmt, auf Sulfat und freie Säure prüfte man qualitativ und fand sie wie erwartet immer dort, wo auch Thiosulfat festgestellt wurde. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, entsteht von den beiden quantitativ bestimmten Zersetzungsprodukten Pentathionat fast stets in größerer Menge als Thiosulfat. Tetrathionat muß demnach in den Lösungsgemischen rascher zerfallen als Trithionat. Das ist merkwürdig, weil Tetrathioat in rein wäßriger Lösung der beständigere Körper ist. Offenbar setzt das in den Lösungsgemischen vorhandene Trithionat die Stabilität des Tetrathionates herab. Die Wirkung des Trithionates scheint eine katalytische zu sein, ähnlich der, die auch Thiosulfat oder Schwefel auf Tetrathionatlösungen ausüben [1]). In den Löslichkeits-

[1]) Vgl. A. Kurtenacker, A. Mutschin u. F. Stastny, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 399.

versuchen sollte demnach die Pentathionatbildung mit steigender Konzentration der Lösung an Trithionat zunehmen. Dies trifft zunächst auch zu; in den Versuchen 17—19 erreicht die Pentathionatbildung aber ein Maximum, um schließlich wieder auf kleine Beträge herabzusinken. Das Auftreten des Maximums ist mit der raschen Löslichkeitsabnahme des Tetrathionates in den trithionatreichen Lösungen zu erklären.

Infolge der Zersetzungserscheinungen sind die festgestellten Löslichkeitswerte zum Teil ungenau. Die Fehler dürften aber in den Zweisalzpunkten B_1 und B_2, auf die es hauptsächlich ankommt, nicht größer sein als etwa 1%.

Die Löslichkeitskurven lassen erkennen, daß sich die Löslichkeit des Trithionates beim Zufügen von Tetrathionat bedeutend weniger ändert als die Löslichkeit des Tetrathionates beim Zufügen von Trithionat. Die Löslichkeitseinbuße des Trithionates bis zum Zweisalzpunkt beträgt bei 0° 13%, bei 20° 27%, die des Tetrathionates aber bei 0° 50%, bei 20° sogar 62%. Diese starke Löslichkeitseinbuße erklärt, wie schon oben angeführt wurde, die Verhältnisse bei der Darstellung von Tetra- und Trithionat aus Thiosulfat und schwefliger Säure. Diese Umsetzung liefert gleiche Molzahlen der beiden Polythionate: $S_2O_3'' + 3SO_2 = S_3O_6'' + S_4O_6''$. Da aber im Zweisalzpunkt, in dessen Nähe gearbeitet wird, auf 1 Mol Trithionat nur etwa 0,44 Mole Tetrathionat in Lösung verbleiben können, muß der größere Teil des entstandenen Tetrathionates ausfallen.

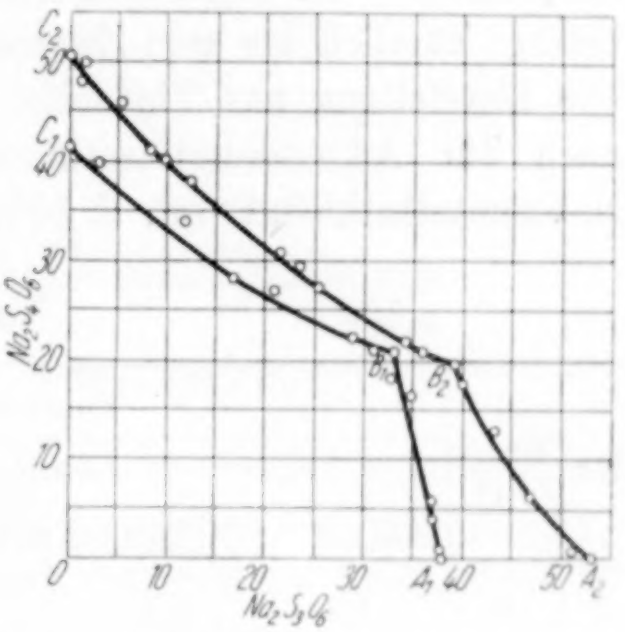

Abb. 1. System $Na_2S_3O_6$–NaS_4O_6–H_2O

In Tabelle 2 ist angegeben, daß der Bodenkörper in trithionatreichen Lösungen aus dem Trihydrat $Na_2S_3O_6 \cdot 3H_2O$ bestehe. Sicher nachgewiesen ist dies aber nur für 0°, bei 20° scheint ähnlich wie im System $Na_2S_3O_6$—H_2O (S. 363) ein wasserärmerer Bodenkörper aufzutreten. In den tetrathionatreichen Lösungen besteht der Bodenkörper aus gut ausgebildeten, farblosen, glänzenden Kristallen von $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$, die aber stets kleine Mengen von Natriumtrithionat, vielleicht in Form von Mischkristallen, enthalten.

System $(NH_4)_2S_3O_6$—$(NH_4)_2S_4O_6$—H_2O: Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß die Lösungen der Ammoniumsalze während des Schüttelns im Thermostaten in derselben Art zersetzt werden wie die Lösungen der Natriumsalze. Das über die Zersetzungsvorgänge bei den Natriumsalzen Gesagte gilt also auch hier.

Auch in bezug auf die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Natriumsalzen. Die Löslichkeit des Trithionats wird also durch anwesendes Tetrathionat bedeutend weniger herabgesetzt, als die Löslichkeit des Tetrathionates bei Zugabe von Trithionat. Die Löslichkeitsabnahme des Ammoniumtetrathionates ist sogar größer als die des Natriumtetrathionates. Sie beträgt nämlich bis zum Zweisalzpunkt bei 0° 67,5%, bei 20° 71%. Die Darstellung aus Thiosulfat und schwefliger Säure ergibt demnach für Ammoniumtetrathionat eine größere Ausbeute als für Natriumtetrathionat (vgl. S. 359, 360).

Tabelle 3

Nr.	Temp. °C	Zusammensetzung in Gew.-%					
		Lösung				Bodenkörper	
		$(NH_4)_2S_3O_6$	$(NH_4)_2S_4O_6$	$(NH_4)_2S_5O_6$	$(NH_4)_2S_2O_3$	$(NH_4)_2S_3O_6$	$(NH_4)_2S_4O_6$
1	0	1,2	51,0	0	0	2,2	93,5
2		1,1	48,9	0,8	0	0	99,0
3		15,5	30,5	3,9	0	4,6	93,4
4		27,8	21,5	0,9	0	—	—
5		41,2	16,7	0,7	0,2	—	—
6		46,7	7,1	0	0	97,7	2,0
7		52,1	1,0	0	0,2	100	—
8		53,0	0,9	0	0	100	
9	20	0	54,2	0	0	0	100
10		1,0	52,9	0	0	0	98,9
11		9,0	43,2	1,6	0	1,1	97,9
12		19,6	32,2	4,5	Spur	3,7	92,4
13		39,9	19,0	1,8	0,2	1,1	95,3
14		45,5	15,9	1,8	0,2	—	—
15		53,0	5,2	0	0	99,7	0
16		56,0	2,0	0	0	99,5	—

In Abb. 2 sind außer den Löslichkeitskurven auch die Restlinien eingezeichnet, die wir nach dem Verfahren von SCHREINEMAKERS aufgenommen haben. Der Verlauf der Restlinien zeigt, daß Ammoniumtrithionat und Ammoniumtetrathionat in wasserfreiem Zustande als Bodenkörper auftreten.

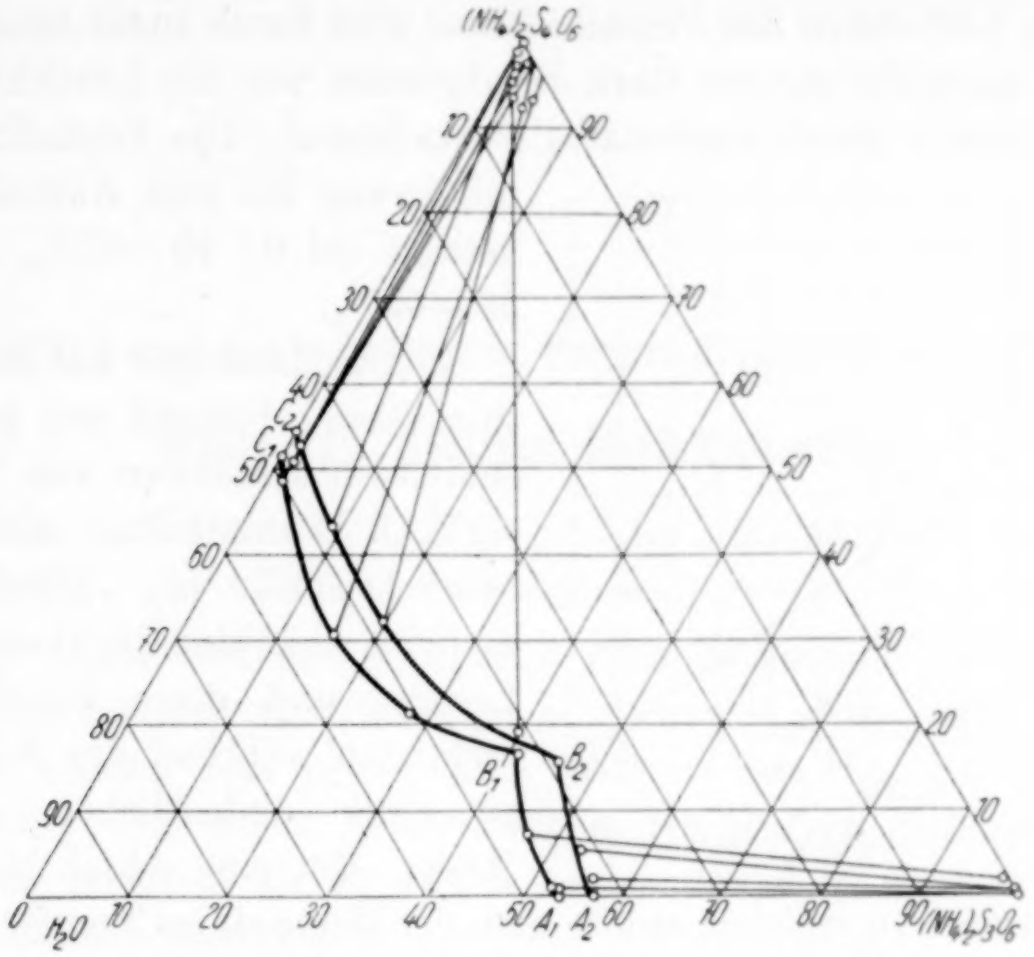

Abb. 2. System $(NH_4)_2S_3O_6$–$(NH_4)_2S_4O_6$–H_2O

System $Na_2S_4O_6$–$Na_2S_5O_6$–H_2O: Die Tetra-Pentathionatlösungen erlitten während des Schüttelns im Thermostaten nur geringfügige Zersetzung. Außer sehr kleinen Mengen freier Säure konnten keine anderen Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Tabelle 4

Nr.	Temp. °C	Zusammensetzung d. Lösungen in Gew.-%		Bodenkörper ($Na_2S_4O_6 \cdot 2\,H_2O = S_4$, $Na_2S_5O_6 \cdot 2\,H_2O = S_5$)
		$Na_2S_4O_6$	$Na_2S_5O_6$	
1	0	4,5	29,2	
2		6,5	27,2	S_5 (Kurve A_1B_1)
3		14,8	22,1	
4		17,5	21,2	
5		22,5	19,8	$S_5 + S_4$ (Punkt B_1)
6		23,5	17,9	
7		27,8	12,5	S_4 (Kurve B_1C_1)
8	20	1,9	49,2	
9		15,3	29,8	S_5 (Kurve A_2B_2)
10		21,4	23,2	
11		25,2	23,3	$S_5 + S_4$ (Punkt B_2)
12		28,0	19,6	
13		33,0	13,3	
14		34,6	10,9	S_4 (Kurve B_2C_2)
15		44,0	8,8	

Die Löslichkeit des Pentathionates wird durch zugesetztes Tetrathionat ungefähr ebenso stark herabgesetzt wie die Löslichkeit des Tetrathionates durch zugesetztes Pentathionat. Die Löslichkeitsverminderung bis zum Zweisalzpunkt beträgt bei 0° 40—45%, bei 20° 50—55%.

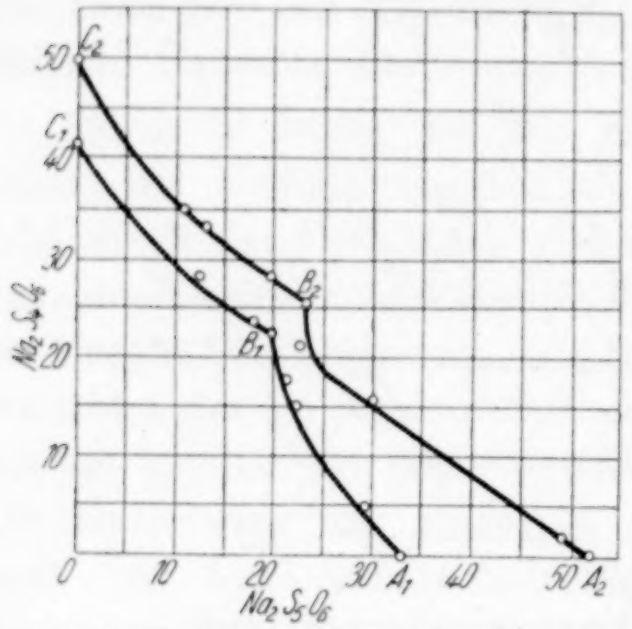

Abb. 3. System $Na_2S_4O_6$–$Na_2S_5O_6$–H_2O

Der Bodenkörper auf der Tetrathionatseite bestand aus gut ausgebildeten Kristallen von $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$. Pentathionat schied sich nicht kristallin ab. Häufig blieb es beim Abkühlen in übersättigter Lösung, und diese Flüssigkeiten erstarrten während des Schüttelns zu einer einheitlichen glasigen Masse. Um eine Abscheidung des Bodenkörpers zu erzielen, mußte man der Masse einige Tropfen Wasser zufügen, schwach erwärmen und dann im Thermostaten wieder auf Versuchstemperatur bringen. Das abgeschiedene Pulver hielt beim Filtrieren hartnäckig große Mengen Mutterlauge zurück, so daß die Analysen kein Bild über die wahre Zusammensetzung des Bodenkörpers gaben. Nach den Feststellungen bei der präparativen Darstellung von Natriumpentathionat (S. 360) dürfte aber das Dihydrat $Na_2S_5O_6 \cdot 2H_2O$ vorliegen.

Brünn, *Deutsche technische Hochschule, Institut für anorganische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1938.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79.[1])

Über das System Niob/Schwefel

Wilhelm Biltz und Adolf Köcher[2, 3])

Mit 3 Abbildungen im Text

Die bisher sichersten Angaben über Niobsulfide verdankt man einer Untersuchung von Heinrich Biltz und W. Gonder[4]). Von den Autoren wurden zum ersten Male lediglich aus Niob und Schwefel bestehende, von einem nennenswerten Gehalte an Sauerstoff freie Präparate erhalten, als sie reines Niobpentoxyd im Schwefelwasserstoff–Schwefelkohlenstoff-Strome bei hellster Rotglut sulfurierten. Aber eine auf eine einfache stöchiometrische Formel stimmende Verbindung fand sich nicht; die Analysen führen, mit dem für das gegenwärtig gültige Atomgewicht des Niobs 92,91 umgerechnet, zu einer Formulierung $NbS_{1,74}$. Die Verfasser zitierten Arbeiten H. Rose's aus den Jahren 1858 und 1860, wonach unter den gleichen Bedingungen, aber bei mäßiger Rotglut ein schwefelreicheres Sulfidpräparat erhalten werden kann als bei hoher Temperatur, während andererseits in einer Wasserstoffatmosphäre Niobsulfidpräparate bis zu einem gewissen Grade entschwefelt werden konnten. „Hier müssen", wie die Verfasser bemerken, „offenbar weitere Versuche einsetzen". Durch Tensionsanalyse und Röntgenanalyse ist es möglich, dieser Forderung zu entsprechen.

I. Präparatives und Analytisches

Als Ausgangsmaterial für Vorversuche stand ein Niobpentoxyd zur Verfügung, das zunächst geschwefelt und chloriert wurde; das Chlorid wurde durch Umdestillieren gereinigt; durch Umsetzen mit Ammoniak, Waschen und Trocknen des Niederschlages

---

[1]) 78. Mitteilung: W. Biltz u. M. Heimbrecht, Über die Phosphide des Nickels, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 132.

[2]) Vorläufige Mitteilungen über die vorliegende Untersuchung befinden sich bereits in der Diplomarbeit von A. Köcher, Hannover 1935.

[3]) D 89.

[4]) H. Biltz u. W. Gonder, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 4963.

wurde ein feinteiliges Oxyd gewonnen, aus dem beim Sulfurieren nach der Vorschrift von H. Biltz und W. Gonder bei 900° völlig im Einklange mit den Angaben der Autoren ein Niobsulfid gewonnen wurde, das keiner einfachen Formel entsprach, sondern der Zusammensetzung $NbS_{1,82}$, gef. Nb 61,3%, S 38,0% (Präparat Nr. 2).

Ausgangsmaterial für die Hauptversuche bildete metallisches Niob, das wir der Vermittlung des Zentralforschungslaboratoriums des Siemens-Konzerns verdanken. Das im Folgenden am häufigsten verwendete Metallmuster lag in Blechform vor (übersandt vom Siemens-Konzern 1935); einer älteren Sendung von 1931 entstammte ein feines Metallpulver; dieses hat schon zu mehreren Untersuchungen im Hannoverschen Laboratorium gedient[1]). Das Material wurde möglichst vielseitig geprüft. Es geschah dies (Tabelle 1) durch Dichtebestimmung am Metallblech (Tabelle 1, Ziffer 1); der pyknometrisch gefundene Wert liegt zwischen dem für regulinisches Metall

Tabelle 1

Charakterisierung des benutzten Niobs

a) Dichtemessung

	d 25/4 gef.	Literaturwerte		d Ta bzw. Ta_2O_5	% Ta maximal
		d 25/4	d_R Nb		
1. Niobblech	8,603	8,501[2])	8,56—8,615	16,71 (R)	1,2
2. Nb_2O_5 aus Niobblech	4,482	4,457[3])	—	8,015 (pyk.)	0,8

b) 100 g nehmen bei der Verbrennung zum Oxyd an Gewicht zu:

	g	g ber. für Nb_2O_5	g ber. für Ta_2O_5
3. Niobblech .	42,5	43,05	22,11
4. Niobpulver .	41,6		

c) Chlorbestimmungen in $NbCl_5$

hergestellt aus	% Cl gef.	% Cl ber. für $NbCl_5$	% Cl ber. für $TaCl_5$	% Ta maximal
5. Niobblech . .	65,31			
6. Niobpulver .	65,36	65,61	49,50	1
7. $NbS_{1,82}$ Präp. Nr. 2	65,44			

[1]) Vgl. u. a. bei E. Heinerth u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931), 170.

[2]) Niob regulinisch; pykn. [3]) Nb_2O_5 pykn.

gefundenen Pyknometerwert[1]) und der höchsten Röntgendichte. Die Dichte des Tantals ist rund doppelt so hoch; das Verfahren gibt also einen ziemlich empfindlichen Indikator für einen etwaigen Tantalgehalt unseres Metalls. H. W. Foote und R. W. Langley[2]) empfehlen geradezu Dichtemessungen bei Pentoxydgemischen zur Begutachtung des Gehaltes an Niob und Tantal. Wir verfuhren (Tabelle 1, Ziffer 2) entsprechend. Zur analytischen Begutachtung wurde ferner das Metall durch Verbrennen in Pentoxyd übergeführt (Tabelle 1 b); diese Probe ist nicht sehr empfindlich, weil die Gewichtszunahme relativ gering bleibt; man erkennt die verhältnismäßig gute Übereinstimmung des gefundenen Wertes gegenüber dem Sollwert beim Niobblech; der größere Fehler beim Niobpulver dürfte auf einen von vornherein in dem oberflächenreichen Material vorhandenen Oxydgehalt zurückzuführen sein. Wesentlich genauer ist die Analyse der Pentachloride (Tabelle 1 c). Die Darstellung und Analyse der Chloridproben erfolgte in Anlehnung an die Technik der Atomgewichtsbestimmung nach O. Hönigschmid und K. Wintersberger[3]) selbstverständlich ohne jene Anspruchsfülle an die Durchführung und an das Resultat der Arbeit. Die Chlorwerte (elektrometrisch indizierte Titration) bleiben im Mittel um 0,2% hinter dem Sollwert für $NbCl_5$ zurück. Interpoliert man für die in Tabelle 1 a) und c) gefundenen Werte zwischen den Sollwerten für Niob und Tantal, so ergibt sich im Mittel eine maximale Verunreinigung unserer Niobmuster mit 1% Tantal, maximal insofern, als alle Abweichungen als reell und frei von Beobachtungsfehlern betrachtet werden. Man könnte den Einwurf erheben, unsere Werte seien mit einem Fehlerausgleich behaftet, derart, daß ein nennenswerter Gehalt an Tantal durch gleichgleichzeitig vorhandene leichtere Elemente, z. B. Titan, kompensiert werde. Indessen hatte die kolorimetrische Probe einen Titangehalt ganz wesentlich kleiner als 0,5% ergeben. Im optischen Gebiete erhielten wir mit einem Hilger'schen Quarzspektrographen sehr linienreiche Bilder; in den Niobproben waren die stärksten Tantallinien, wenn überhaupt, nur spurenweise zu sehen; auch dieser Befund widerspricht also nicht unserer Schätzung des Reinheitsgrades der Niobpräparate.

Zur Drucksynthese schwefelreicher Präparate wurden 1,24 g Niobblech mit 0,84 g durch viermalige Vakuumdestillation

[1]) H. Fendius, Dissertation, Hannover 1930, S. 9.

[2]) H. W. Foote u. R. W. Langley, Sill. J. [4] **30** (1910), 393.

[3]) O. Hönigschmid u. K. Wintersberger, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 168.

gereinigten Schwefels im Quarzdruckrohre zunächst 4 Stunden bei Gebläsehitze gehalten, wobei die Spitze des Druckrohres aus der Gebläseflamme herausragte. Dann wurde das Präparat 84 Stunden bei 700° getempert. Es entstand ein dem Augenschein nach einheitliches schwarzes Pulver der Zusammensetzung $NbS_{2,25}$ (Präparat Nr. 1). Eine weitere Aufschwefelung eines genau so hergestellten Präparates (30 Stunden bei 600°, 15 Stunden bei 400°) führte zu einem Präparate $NbS_{5,72}$ (Nr. 4). Diese beiden Sulfide und ein drittes entsprechend hergestelltes $NbS_{2,72}$ (Nr. 3) dienten zur Tensionsanalyse.

Die Drucksynthese niederer Sulfidpräparate erforderte besondere Maßnahmen, um zu Gleichgewichtsprodukten zu führen; andernfalls entstand ein Nebeneinander von höherem Sulfid und unangegriffenem Metall. Man verfuhr längere Einwirkungszeiten hindurch in höheren, hier bei den niedrigen Schwefeldampfdrucken der Präparate zulässigen Temperaturen und zerkleinerte nach gewissen Etappen der Einwirkung das entstandene Reaktionsgut; insbesondere dieses Zerkleinern, Verreiben und mechanische Durchmischen erwies sich zur Erreichung gleichteiliger Präparate als recht wirksam. Einzelheiten finden sich in Tabelle 2. Über die Erfahrungen mit Drucksynthesepräparaten aus Niobpulver und mit Präparaten, die durch Entschwefelung höherer Sulfidmuster gewonnen waren, vgl. auch im Abschnitt 3.

Tabelle 2

Synthese niederer Nb-Sulfide im Quarzdruckrohr

a) aus Niobblech

Präp. Nr.	g Nb	g S	Erhitzungszeit in Stunden	$t°$	Nb% + S% laut Analyse	Zusammens. NbS_n n
5	0,93	0,48	2	Gebläse		
			36	700		
			42	1000		
			zerrieben			
			110	1000	99,5	1,68
6	1,30	0,77	2	Gebläse		
			2	600		
			47	800		
			zerrieben			
			37	1000	99,5	1,60
7	0,73	0,38	1	Gebläse		
			15	800		
			24	1000		
			zerrieben			
			67	1000		
			zerrieben			
			135	1000	99,2	1,48

Tabelle 2 (Fortsetzung)

a) aus Niobblech

Präp. Nr.	g Nb	g S	Erhitzungszeit in Stunden	$t°$	Nb% + S% laut Analyse	Zusammens. NbS_n n
8	1,47	0,72	1	Gebläse		
			10	800		
			31	1000		
			zerrieben			
			20	1000		
			5	600		
			zerrieben			
			146	1000	99,8	1,41
9	0,67	0,27	wie $NbS_{1,48}$ (Nr. 7)		99,2	1,11
10	1,35	0,46	2	Gebläse		
			18	1000		
			zerrieben			
			38	1000		
			zerrieben			
			62	1000	99,5	1,02
11	1,74	0,49	wie $NbS_{1,41}$ (Nr. 8)		99,05	0,81
12	1,34	0,29	15	1000		
			zerrieben			
			39	1000		
			zerrieben			
			49	1000		
			zerrieben			
			72	1000		
			3	800		
			2	600	100,3	0,55
13	0,94	0,16	2	Gebläse		
			30	700		
			50	1000		
			zerrieben			
			110	1000		
			zerrieben			
			90	1000	99,8	0,51
14	1,22	0,13	18	1000		
			zerrieben			
			38	1000		
			zerrieben			
			47	1000		
			zerrieben			
			67	1000	99,25	0,29

b) aus Pulver

15	0,96	0,57	1	Gebläse		1,7 laut Einwaage
			14	1000		
20 (in Degussa-Tonerde)	0,65	0,11	70	1000		
			zerrieben			
			88	1000		
			zerrieben			
			218	1000	99,1	0,5

Zur Analyse bediente man sich des Röstverfahrens in Sauerstoff veränderlichen Druckes, das wir vor kurzem[1]) ausführlich beschrieben haben. Die schwefelreicheren Proben entzündeten sich schon bei mäßiger Temperaturerhöhung und verbrannten dann ruhig; die niederen Sulfidpräparate brauchten zur Einleitung des Abröstens eine hohe Temperatur, und das Verbrennen vollzog sich dann so lebhaft, daß man zur Vermeidung von Verlusten mit Sauerstoff unter vermindertem Druck beginnen mußte. Das schließlich bei voller Gebläsehitze in Sauerstoff von Atmosphärendruck erhaltene Nioboxyd war gewichtskonstant und schwefelfrei (Heparprobe). Dieser letzte Befund sei besonders betont, weil man früher[2]) in Ermangelung von Quarzgeräten bei der Röstanalyse nur durch eine umständliche Nachbehandlung mit Ammoniak zu schwefelfreien Auswaagen hatte gelangen können.

2. Die Tensionsanalyse

Die wesentlichsten Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 1 in üblicher Weise dargestellt. Die Einstellungen vollzogen sich sowohl von oben wie von unten glatt in 2—3 Stunden. Wie das Schaubild ohne weiteres erkennen läßt, findet sich in dem der Tensionsanalyse zugänglichen Gebiete kein Sulfid engen Homogenitätsbereiches

Tabelle 3

Tensionsanalyse des Systems Schwefel/Niobsulfid

a) Einwaage 2,0236 g $NbS_{5,72}$, Präparat Nr. 4, n Atomzahl S; p *mm*

t = **422°**							
p	534 u	468 u	370 o	300 o,u	214 o	180 u	0
n	4,44	3,20	2,92	2,72	2,48	2,32	2,23

t = **608°**				t = **852°**			t = **1070°**	
p	702 u	335 u	0	692 u	73 u	0	30 u	0
n	2,15	2,10	1,84	1,81	1,73	1,69	1,68	1,66

b) Einwaage 1,6638 g $NbS_{2,25}$, Präparat Nr. 1

t = **512°**		t = **648°**					t = **757°**	
p	102	8	530	202	78	23	10	152	14
n	2,10	2,08	2,06	1,94	1,86	1,83	1,81	1,81	1,77

t = **933°**			
p	221	16	0
n	1,76	1,72	1,41

[1]) W. Biltz u. P. Ehrlich, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 98.
[2]) H. Biltz u. W. Gonder, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 4968.

und entsprechend definierter Formel, sondern ein Lösungsgebiet. Als obere Grenze dieses Lösungsgebietes kann das Atomverhältnis Nb:S 1:4 angegeben werden; Präparate noch höheren Schwefelgehaltes zeigten dieselbe Tension wie reiner Schwefel. Tensionsanalytisch wurde als untere Grenze ein Präparat $NbS_{1,66}$ erfaßt, dessen Tension bei 1070° praktisch Null war; aber diese Zusammensetzung ist sicherlich durch die Zufälligkeit gegeben, daß unser Gerät eine Untersuchung bei noch höheren Temperaturen ausschloß. Damit deuten sich auch die bisher präparativ erhaltenen Zusammensetzungen mit S = 1,74 bis 1,82 als festgelegt durch die gerade erreichten bzw. erreichbaren Bedingungen der Schwefelung und als innerhalb eines Lösungsgebietes liegend. Wie unsere Abb. 1 zeigt, sind für die Konzentrationen 1,6 bis 1,8 die Schwefeldampfdrucke der festen Lösungen bei „heller Rotglut“ sehr klein.

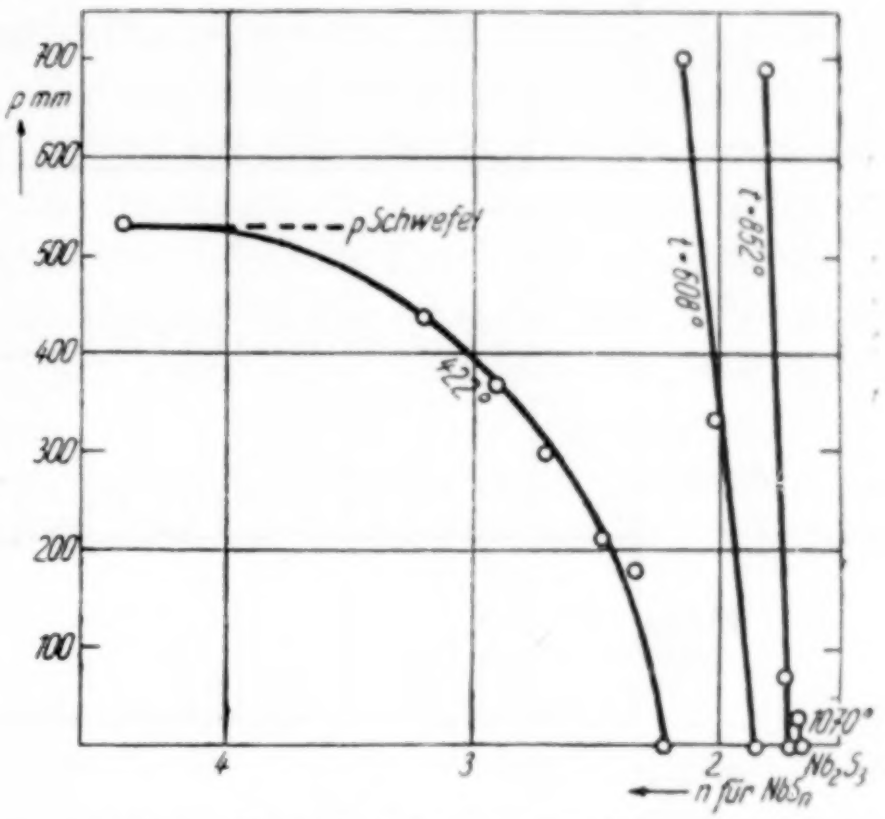

Abb. 1. Tensionsanalyse zum System Nb–S (vgl. Tabelle 3)

3. Röntgenographische Begutachtung der Sulfid-Phasen und ihrer Grenzen

Die Herstellung und Auswertung der Röntgenbilder nahm A. Köcher unter Anleitung des röntgenographischen Sachverständigen des Instituts, Herrn Dr. K. Meisel, vor. Über die Präparate findet sich unter den entsprechenden Nummern im vorhergehenden das Nötige gesagt. Zur Belichtung diente Kobalt$_K$-Strahlung; eine Anzahl charakteristischer Debyeogramme sind in Abb. 2 dargestellt. Wir haben zwei homogene Phasen, die schwefelreiche, obere Phase und die schwefelarme, untere Phase zu unterscheiden und 2 Zweiphasengebiete; das erste trennt die beiden genannten Sulfid-Phasen, das zweite ist zwischen der niederen Sulfid-Phase und dem elementaren Niob wahrzunehmen.

Die obere Grenze der schwefelreicheren Phase war bereits tensimetrisch bei $n \sim 4$ erreicht. Röntgenbilder wurden bei den Schwefelgehalten

n	5,72	2,72	2,25	1,71	1,68	1,60	1,48
Präp.-Nr.	4	3	1	1a[1])	5	6	7

aufgenommen. Sämtliche Bilder zeigen das nämliche Linienmuster, wenngleich begreiflicherweise die sehr schwefelreichen Präparate

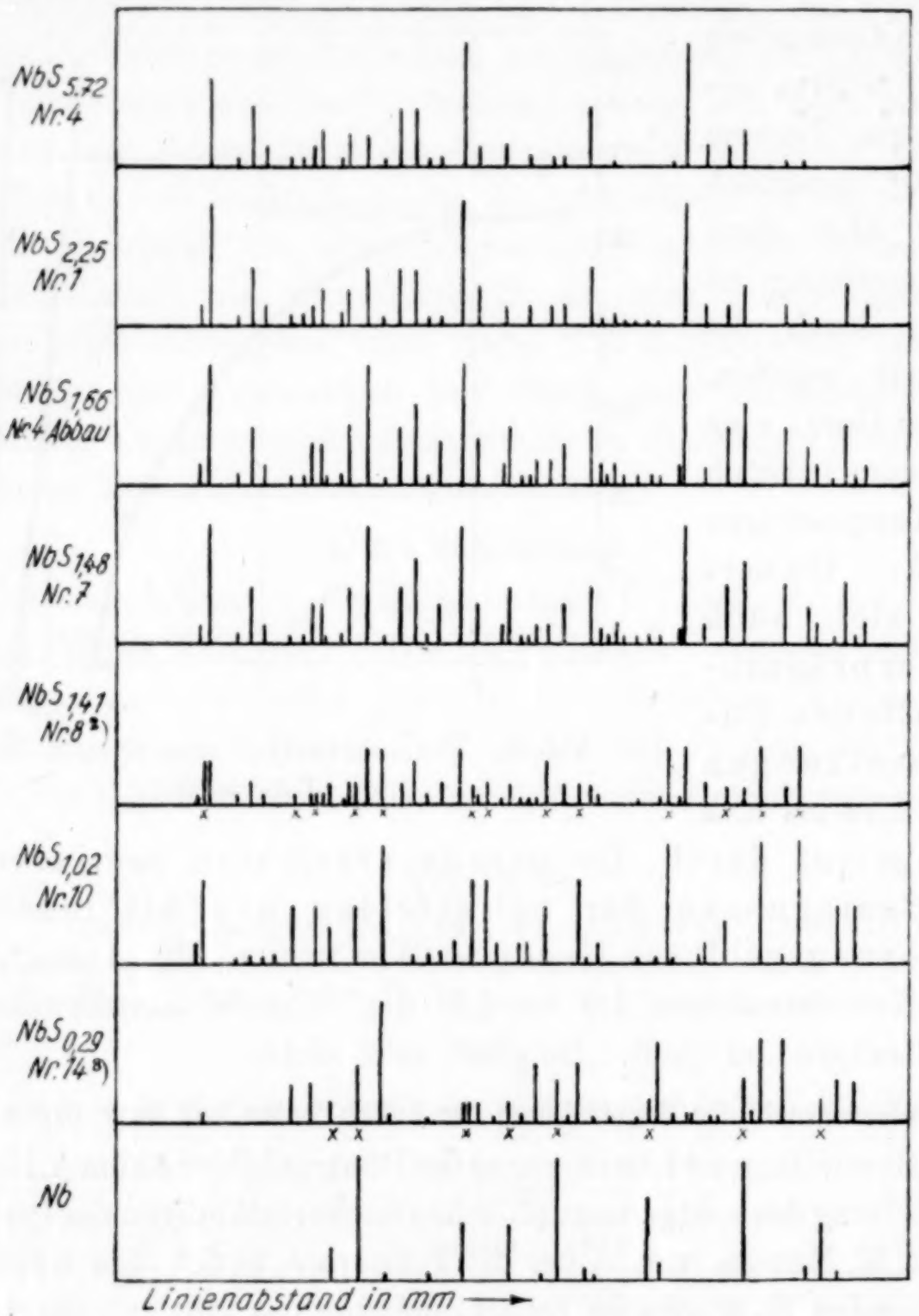

Abb. 2. Röntgenbilder zum System Nb/S

schwächere Linienintensitäten aufweisen; eine irgend nennenswerte Linienverschiebung ist nicht wahrzunehmen. Das Bild für $n = 1{,}48$ blieb auch nach 135-stündigem Tempern des Präparates bei 1000° unverändert. Präparate mit $n = 1{,}41$ (Nr. 8) und $n = 1{,}11$ (Nr. 9) hatten zunächst ebenfalls das Bild der oberen Phase gezeigt, aber nach

[1]) Durch Abbau von 1 erhalten.
[2]) Die NbS-Linien sind mit × bezeichnet.
[3]) Die Nb-Linien sind mit × bezeichnet.

146-stündigem Tempern bei 1000° war Entmischung eingetreten; in den Röntgenbildern zeigten sich die Linien der unteren Phase neben denen der oberen. Hiernach liegt die untere Grenze des Homogenitätsgebietes der schwefelreichen Phase ziemlich genau bei $NbS_{1,5}$; wir wollen sie „Sesquisulfid-Phase“ nennen. Der Homogenitätsbereich dieser Phase ist somit sehr ausgedehnt zwischen $n = 1{,}5$ und $n \sim 4$; innerhalb dieser Phase variiert die Kristallstruktur nicht, wohl aber außerordentlich stark die Bindungsfestigkeit des Schwefels derart, daß die Schwefeltensionen der reichsten Präparate an die Tension reinen Schwefels grenzen, während die der schwefelärmsten Präparate sich selbst bei rund 1100° wegen ihrer Kleinheit der Messung in unserem Gerät entzogen.

Die homogene schwefelarme Phase tritt nach den zugehörenden Debyebildern rein oder nahezu rein bei folgenden Konzentrationen auf:

n	1,02	0,81	0,55	0,51
Präp.-Nr.	10	11	12	13

Die obere Grenze ist durch das bereits erwähnte Mischbild bei $n = 1{,}11$ und die Einheitlichkeit des Bildes bei $n = 1{,}02$ gegeben. Man könnte den ganzzahligen Grenzwert 1,0 annehmen. Die untere Grenze dieser Phase kennzeichnet sich recht scharf durch eine bei $n = 0{,}55$ beginnende und bei $n = 0{,}51$ deutlich werdende Verschiebung der Linien. Offenbar bleibt beim Einbau von Niob in NbS zunächst das Gitter erhalten; an der Löslichkeitsgrenze wird es gestört; jenseits der Löslichkeitsgrenze treten neue Linien, nämlich die des Niobmetalls auf. Die Linienverschiebung läßt sich in folgender Zusammenstellung erkennen, in der die Lagen von 5 charakteristischen Linien der schwefelarmen Phase gegeben sind:

n	Linienlage in mm				
1,02	70	87,5	104	122	130
0,81	70	87,5	104	122	130
0,55	69	87	103	122	128
0,51	68	86	102	120	126

Wie man die schwefelärmere Phase bezeichnen will, steht dahin; man könnte sie je nach ihrer oberen oder unteren Grenze „Monosulfid-Phase“ oder „Halbsulfid-Phase“ nennen. Eine Strukturbestimmung der beiden Phasengattungen lag nicht im Thema der Arbeit; hinsichtlich der niederen Phase läßt sich nur sagen, daß ein Nickelarsenid-Typ anscheinend nicht vorliegt.

Von dem oberen Zweiphasengebiet, $NbS_{1,5}$ bis NbS, war bereits berichtet, daß sich eine Entmischung nur durch langes Tempern erzielen ließ; unterließ man dies, so erhielt man nur die Bilder der oberen Phase. Es mag sein, daß eine selten auftretende Linienverschiebung mit einer etwaigen, gelegentlichen Unvollkommenheit der Entmischung zusammenhängt.

Im unteren Zweiphasengebiet, $NbS_{0,5}$ bis Nb, liefert das Präparat $n = 0{,}29$ (Nr. 14) neben den Linien der niederen Phase deutlich die des Niobs, die auch bei ausgiebiger Temperung bestehen bleiben. Eine schwache Andeutung von Nioblinien läßt sich vielleicht schon im 0,51-Bilde erkennen.

Zusätzliche Bemerkungen: 1. Geht man zur Drucksynthese niederer Niobsulfid-Präparate von Niobblech aus, so ist, wie berichtet, eine ausgiebige Behandlung nötig, damit die Stoffe durchreagieren. Es lag nahe, die Einwirkungszeit durch Anwendung von Niobpulver abzukürzen. Dies gelang bei Präparat Nr. 15 mit $n = 1{,}7$ ohne weiteres und führte zu dem erwarteten Röntgenbild. Unerwartete Schwierigkeiten fanden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Niobpulver im Konzentrationsgebiete $n = 0{,}5$ bis 0,3 S, also bei einem relativ hohen Metallgehalte. Unsere Vermutung, daß hier eine gleichzeitige Reaktion zwischen Metall, Schwefel und dem Quarz des Druckrohres stattfand (die Summe der Analysenwerte stimmt nicht auf 100; die linienreichen Röntgenbilder waren unvereinbar mit den hier sonst beobachteten), fand insofern eine Bestätigung, als bei Verwendung eines Degussa-Tonerde-Tiegels, der als Reaktionsraum in ein Quarzdruckrohr eingesetzt war, ein Präparat (Nr. 20) mit $n = 0{,}5$ ($Nb + S = 99{,}1\ \%$) entstand, dessen Röntgenbild zwar gewisse Veränderungen und Verschiebungen zeigte, im ganzen aber mit dem Bilde des Präparates Nr. 12 ($n = 0{,}55$) in Übereinstimmung war. Niobpulver ohne Zusatz von Schwefel blieb in Quarz bei 1000° geglüht röntgenographisch unverändert.

2. Erhitzte man schwefelreiche Niobsulfid-Präparate bei 950 bzw. 1170° etwa 5—20 Stunden im Wasserstoffstrome, so gelangte man zu Präparaten, deren Zusammensetzungen zwischen etwa $n = 1{,}5$ und 1,0 lagen, je nach der angewandten Temperatur und Zeit. Die Debyeogramme dieser Präparate wiesen sämtlich den Typus der niederen Phase auf. Offenbar sind bei dieser an der Oberfläche der Pulver einsetzenden Reduktion die Kristallisationsbedingungen für die untere Phase besonders günstig, wie sie sich andererseits bei der Synthese im gleichen Gebiete als günstig für die obere Phase

ergeben hatten. Daß in Wirklichkeit hier aber auch ein Nebeneinander beider Phasen erzwungen werden kann, so wie es bei der sonstigen Sachlage zu erwarten ist, zeigte ein forcierter, durch 220 Stunden bei 1000° fortgesetzter Temperungsversuch mit einem im Wasserstoffstrome erhaltenen Präparat $NbS_{1,48}$; das Debyebild dieses Stoffes zeigte die Linien beider Phasen.

3. Da im Quarzgeräte sich ein tensimetrischer Abbau nicht über 1070° hatte durchführen lassen, wurde ein Präparat $NbS_{1,72}$ in ein 30 cm langes Rohr aus Degussa-Tonerde eingefüllt, das an eine Vakuumapparatur angeschlossen war. Man erhitzte das Präparat eine Stunde hindurch im Hochvakuum bei 1400°; es war bis $NbS_{1,42}$ abgebaut und zeigte in Übereinstimmung mit dem Befund beim Entschwefeln im Wasserstoffstrome das Linienmuster der niederen Phase.

4. Ein Präparat aus dem Gebiete der schwefelreichen Phase ($NbS_{1,7}$ Nr. 4a) und ein zweites von der Grenze der unteren Phase ($NbS_{1,02}$ Nr. 10) wurden auf das Verhalten gegenüber einigen Reagenzien geprüft:

	$NbS_{1,7}$	$NbS_{1,02}$
Salzsäure, Natronlauge	keine Einwirkung	
Heiße konzentrierte Schwefelsäure .	löst langsam	löst leicht
Warme Salpetersäure; Br-Wasser .	Umsetzung zu Niobsäure; vollständig nur, falls die Probe sehr fein verteilt	
Wasserstoffsuperoxyd	glatte Umsetzung unter Bildung gallertartiger, gelber Perniobsäure und Abscheidung von Schwefel	

4. Dichten und Molvolumina

Die unter Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten und die zugehörenden Molvolumina sind in Tabelle 4 gegeben. In Abb. 3 sieht man, daß sich die Molvolumina linear den Zusammensetzungen zwischen $n = 1{,}41$ und $n = 0$ zuordnen. Es ist also

Tabelle 4

Dichten und Molvolumina von Niobsulfidpräparaten NbS_n

Nr.	n	d 25/4	Molvol	Nr.	n	d 25/4	Molvol
3	2,72	3,86	46,4	11	0,81	5,98	19,9
1a	1,71	4,84	30,5	12	0,55	6,66	16,6
8	1,41	5,14	26,9	14	0,29	7,22	14,2
10	1,02	5,77	21,8	Niobblech		8,603	10,8

nicht so, wie beispielsweise beim System Titan/Schwefel, wo die schwefelärmeren Präparate eine merkliche Raumkontraktion aufweisen; es wäre hier auch unwahrscheinlich gewesen, denn schwefelärmere Verbindungen bzw. Phasen mit $n < 1$ bis 0,5 treten beim Niob nicht auf. Die schwefelreichen Niobsulfid-Präparate mit $n = 1{,}7$ und $n = 2{,}72$ sind merklich weiträumiger als die niederen. Die Unterschiede sind nicht so groß und die Bestimmungen nicht so zahlreich, daß die Dichtemessungen allein zur Festlegung des Punktes genügten, an dem eine Richtungsänderung der Geraden einsetzt. Wenn man aber nach Abschnitt 3 als Phasengrenze den Wert 1,5 benutzt, so findet man den Gang der Molvolumina hiermit im Einklang. Sehr charakteristisch ergeben sich aus der Steigung der beiden Geraden die Schwefelinkremente für das Gebiet $n < 1{,}5$ zu 11, für das Gebiet $n > 1{,}5$ zu $15_{,4}$. Der erste Wert ist dem Normalwerte 12 für halbmetallisch gebundenen Schwefel vergleichbar; der zweite deckt sich mit dem Atomvolumen des elementaren Schwefels, wie das nach unserer Deutung des Systems verständlich ist.

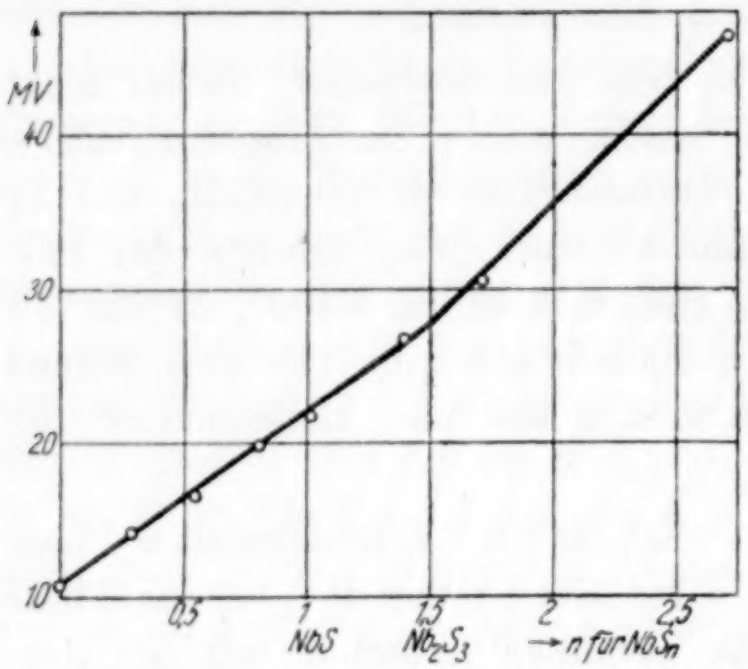

Abb. 3. Molvolumina zum System Nb/S

Wenn man mit den durch Einzelheiten der vorstehenden Untersuchung bedingten Vorbehalten in möglichster Annäherung an den Sprachgebrauch der älteren Chemie unseren Befund schildern will, so ergibt sich der einfache Satz: Niob bildet ein Sesquisulfid, Nb_2S_3, das bis zu etwa 5 Atome Schwefel aufzunehmen vermag („NbS_4“) und ein Monosulfid, NbS, das bis zu etwa 1 Atom Niob löst („$NbS_{0,5}$“).

Hannover, *Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Göttingen, *Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1938.

Die katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Teil IV

Eine Untersuchung über die spezifische Natur des Beschleunigungseinflusses an Nickelkatalysatoren bei der Umsetzung von Wasserdampf und gleichen Volumina von Kohlenoxyd und Wasserstoff

Von Kshitindra Mohan Chakravarty[1])

Mit einer Abbildung im Text

Im dritten Teil dieser Versuchsreihe[2]) wurde gezeigt, daß Katalysatoren mit hoher Anfangsaktivität sehr rasch unwirksam werden, während der Verlust der Aktivität von Stoffen, die Zuckerkohle enthielten, nur sehr langsam erfolgte. Im Hinblick auf die exotherme Natur der untersuchten Reaktionen scheint es auf der Hand zu liegen, daß der rasche Verlust der Aktivität der hochwirksamen Katalysatoren vornehmlich durch eine Sinterung herbeigeführt wird. Der langsame Abfall der Aktivität im Falle der Zuckerkohle–Nickel-Katalysatoren andererseits dürfte im wesentlichen durch eine Kohlenstoffabscheidung gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad (1)$$

verursacht werden. Sehr wahrscheinlich tritt hierbei keine oder eine nur geringe Sinterung auf. Es war deshalb anzunehmen, daß zuckerkohlehaltige Katalysatoren ihre volle Aktivität zurückerhalten würden, wenn diese Kohlenstoffabscheidung weitgehend verhindert wird.

Nach Sabatier[3]) kann die Kohlenstoffabscheidung auf Nickelkatalysatoren durch die Umsetzungen:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad (2)$$

$$C + 2\,H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2\,H_2 \qquad (3)$$

vermieden werden, wenn gleichzeitig mit dem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff überhitzter Wasserdampf eingeblasen wird.

---

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von Fr. Weibke, Stuttgart.

[2]) K. M. Chakravarty, J. Indian. chem. Soc. **4** (1927), 431.

[3]) P. Sabatier, F. P. 355900/1905.

Im folgenden werden einige vorläufige Untersuchungen beschrieben, die die Herstellung eines Katalysators von hoher und gleichbleibender Wirksamkeit für die Reaktionen:

$$2\,CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4 \qquad (4)$$

und

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (5)$$

zum Ziele haben. Auch soll dieser Katalysator die Umsetzungen (2) und (3) katalysieren, so daß gemäß (1) abgesetzter Kohlenstoff durch die Reaktionen (2) und (3) sofort entfernt wird.

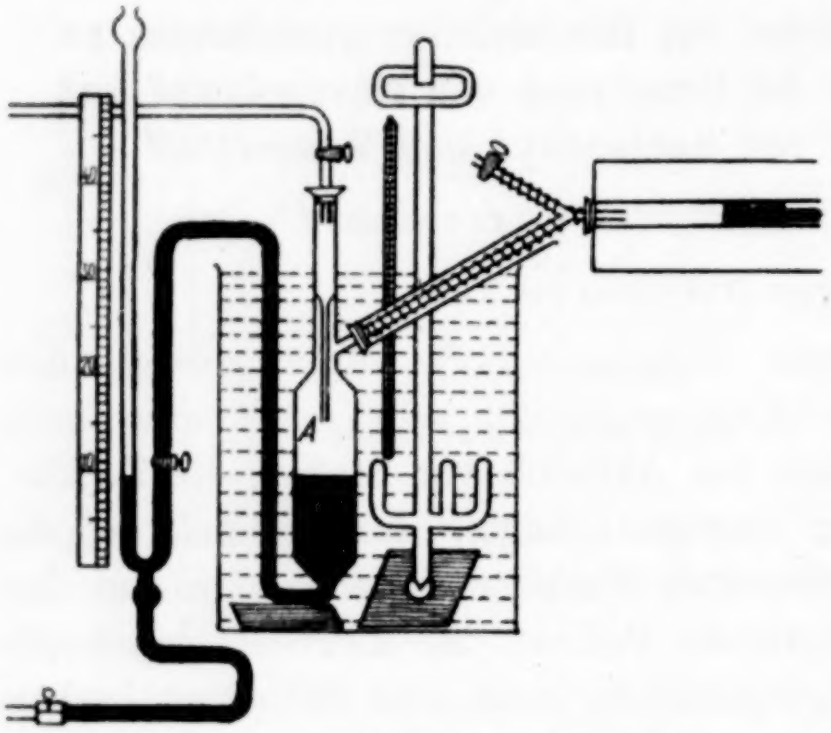

Abb. 1

Eisen und seine Oxyde sind wohlbekannte Katalysatoren für die Wassergasreaktion; Chromoxyd ist außerdem dafür ein wirksamer Beschleuniger. Cer- und Aluminiumoxyd werden von MEDSFORTH [1]) als Beschleuniger für Reaktion (5) empfohlen. Kaliumcarbonat erleichtert die Umsetzung zwischen Koks und Wasserdampf. In der vorliegenden Arbeit wurden unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte in zwei Fällen Zweistoffmischungen als Beschleuniger für die Umsetzungen (2), (3) und (5) ausgewählt. Es ist vielleicht nützlich, bereits hier zu vermerken, daß ein Nickel–Thoriumoxyd–Ceroxyd-Präparat, das auf Bimsstein niedergeschlagen war, für unseren Zweck besonders geeignet befunden wurde.

Apparatur und experimentelles Verfahren

Die verwendete Apparatur war praktisch die gleiche wie die in einer früheren Mitteilung beschriebene [2]). Der einzige Unterschied bestand in der Vorrichtung, die zur Mischung des Wasserdampfes mit dem Kohlenoxyd und dem Wasserstoff (gleiche Volumina) angebracht war (vgl. Abb. 1). Das trockne Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff strömte vor Eintritt in das Reaktionsrohr über die

[1]) S. MEDSFORTH, J. chem. Soc. **123** (1923), 1452.

[2]) K. M. CHAKRAVARTY, J. Indian. chem. Soc. **2** (1925/26), 150.

Oberfläche des konstant gehaltenen Wasserspiegels im Gefäß „*A*". Die Temperatur wurde innerhalb $\pm$ 0,1° C konstant gehalten. Zur Verhinderung der Wasserkondensation aus der Gasmischung vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß diente eine äußere elektrische Heizung. In der folgenden Tabelle 1 sind die Daten für einige orientierende Versuche wiedergegeben, um zu zeigen, daß bei gleicher Temperatur der Flüssigkeit, gleicher Strömungsgeschwindigkeit und gleichem Druck des Gases (in diesem Falle Wasserstoff) die pro Minute überführte Menge an Wasserdampf immer dieselbe war.

Tabelle 1

	Temp. des Ofens in ° C	Temp. des Bades in ° C	Ström.-Geschw. des Wasserstoffs in Blasen pro Min.	Vol. des Wasserstoffs in cm³ nach 5 Min.	Dampfmenge in g nach 5 Min.
1.	150	75	120	855	0,2060
2.	150	75	120	855	0,2070
3.	150	75	120	855	0,2066
4.	150	75	120	855	0,2063

Das zur Herstellung des Katalysators verwendete Verfahren und der Herstellungsgang waren praktisch die gleichen wie sie in der früheren Mitteilung beschrieben wurden[1]). In jedem Falle kam nur 1 g des Katalysators im Reaktionsgefäß zur Verwendung. Nachdem 8 Liter Kohlenoxyd und Wasserstoff über jeden Katalysator geleitet waren, wurde er auf etwaige Kohlenstoffabscheidung geprüft. Hatte eine solche stattgefunden, so wurden an diesem Katalysator keine weiteren Untersuchungen angestellt. Katalysatoren mit schwacher oder ohne Kohlenstoffabscheidung wurden weiter geprüft, um festzustellen, wie lange sie ihre gleichmäßige Aktivität behielten.

Bimssteinstückchen bekannter Körnung dienten als Trägermaterial. Die verwendete Nickelnitratlösung enthielt 0,0195 g Ni pro cm³. Jeweils 5 g Bimsstein wurden für 25 cm³ dieser Nickelnitratlösung verwendet. Der Katalysator wurde in jedem Falle bei 300° C reduziert; die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte wurden bei Atmosphärendruck gesammelt.

Katalysator I: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 1 cm³ 5 %ige Ferrinitratlösung, 1 cm³ 1 %ige Kaliumcarbonatlösung.

Katalysator II: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 1 cm³ 5 %ige Ferrinitratlösung, 1 cm³ 1 %ige Chromnitratlösung.

Katalysator III: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 5 cm³ 2 %ige Aluminiumnitratlösung.

[1]) K. M. Chakravarty, J. Indian. chem. Soc. 2 (1925/26), 157.

Katalysator IV: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 20 cm³ 0,025 %ige Cernitratlösung.

Katalysator V: Wie Katalysator IV, aber mit 40 cm³ Cernitratlösung.

Katalysator VI: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 10 cm³ 0,05 %ige Thoriumnitratlösung.

Katalysator VII: Wie Katalysator VI, aber mit 20 cm³ Thoriumnitratlösung.

Katalysator VIII: Wie Katalysator VI, aber mit 40 cm³ Thoriumnitratlösung.

Katalysator IX: Wie Katalysator VI, aber mit 60 cm³ Thoriumnitratlösung.

Katalysator X: Wie Katalysator IX, aber mit 2 g Zucker.

Katalysator XI: 1 g Rohrzucker, 5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung, 60 cm³ 0,05 %ige Thoriumnitratlösung, 1 cm³ 1 %ige Kaliumcarbonatlösung.

Tabelle 2

Vers. Nr.	Katalysator Nr.	Badtemp. in ° C	Ofentemp. in ° C	Katalysatortemp. in ° C	Strömungs-Geschwindigkeit (cm³/Min.)	Bemerkungen
1.	I	100 ± 0,1	393	440	98	C-Abscheidung am Katalysator
2.	II	100 ± 0,1	400	448	98	dgl.
3.	III [1]	100 ± 0,1	397	455	98	Schwache C-Abscheidung
4.	III [1]	100 ± 0,1	405	465	109	dgl.
5.	IV	100 ± 0,1	395	460	110	Schwache C-Abscheidung selbst nach Überleiten von 16 Litern des Gasgemisches ($CO + H_2$)
6.	V	100 ± 0,1	395	466	130	Keine C-Abscheidung, selbst nach Überleiten von 16 Litern des Gasgemisches ($CO + H_2$) Die Aktivität des Katalysators war ungleichmäßig
7.	VI	100 ± 0,1	394	499	104	Schwache C-Abscheidung
8.	VI [2]	100 ± 0,1	395	458	102	dgl.
9.	VII	100 ± 0,1	395	466	126	Keine C-Abscheidung. Mit trokkenem Gasgemisch dagegen reichliche C-Abscheidung
10.	VIII	100 ± 0,1	390	463	156	Keine C-Abscheidung, aber stetig abfallende Aktivität
11.	IX	100 ± 0,1	395	475	186	Keine C-Abscheidung, aber stetig abnehmende Aktivität. Mit trokkenem Gasgemisch reichliche C-Abscheidung
12.	X	100 ± 0,1	393	452	148	Nach Überleiten von 24 Litern des Gasgemisches ($CO + H_2$) völlig inaktiv
13.	XI	100 ± 0,1	395	461	144	Nach Überleiten von 24 Litern des Gasgemisches noch ziemlich aktiv

[1]) Vermischt mit 1 g eines Aluminiumoxydkatalysators (3 g Bimsstein, 1 g Rohrzucker, 3 g Aluminiumnitratlösung) und auch nach voraufgehender Behandlung mit 2,3 g des gleichen Katalysators.

[2]) Nach voraufgehender Behandlung mit 3 g eines Thoriumoxydkatalysators (3 g grobkörniger Bimsstein, 30 cm³ 0,05 %ige Thoriumnitratlösung).

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß an den Katalysatoren I und II Kohlenstoffabscheidung auftritt. In den Versuchen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 war infolge des günstigen Einflusses des Aluminiumoxyds, des Ceroxyds und des Thoriumoxyds die Kohlenstoffabscheidung[1]) nur gering oder sie unterblieb völlig. In den Versuchen 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12 waren sowohl die Reaktionstemperatur wie auch die Überleitungsgeschwindigkeit der Gasmischung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff beträchtlich höher; beide Einflüsse wirken günstig auf eine Kohlenstoffabscheidung. Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) steigt im Temperaturbereich von 400—500° erheblich an. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung durch das Gefäß „*A*“ bewirkt bei gleichbleibender Temperatur der Flüssigkeit eine Erniedrigung der Wasserdampfmenge im austretenden Gasstrom. Die Möglichkeit einer Kohlenstoffabscheidung wird hierdurch also begünstigt. Indessen kann angenommen werden, daß infolge der höheren Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionspartner die Umsetzung (1) nicht erfolgte. Dagegen trat bei Verwendung eines trockenen, volumenmäßig gleichen Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff am Katalysator in den Versuchen 9 und 11 reichliche Kohlenstoffabscheidung auf, die anzeigte, daß dies nicht dem wahren Zustand der Umsetzung entspricht.

Auffällig erscheint, daß die Katalysatoren, die Thoriumoxyd oder Ceroxyd enthielten, trotz des Ausbleibens einer Kohlenstoffabscheidung ihre Aktivität langsam verloren. Das wurde zunächst auf ein Zusammensintern zurückgeführt. Wie früher gezeigt wurde[2]), wird durch Zuckerkohle dieser nachteilige Einfluß beseitigt. Deshalb wurde in Katalysator X die Menge an Zuckerkohle durch Verwendung von 2 g Rohrzucker bei seiner Herstellung erhöht. Indessen war hierdurch nur eine geringe Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators (Versuch 12) zu erreichen. Augenscheinlich hat also der Abfall der Aktivität andere Ursachen. Vielleicht verlieren die Nickel–Kohlenstoff- oder Nickelkarbid-Teilchen ihren Kohlenstoff durch Umsetzungen gemäß (2) und (3), die durch die Anwesenheit von Thoriumoxyd oder Ceroxyd außerordentlich stark katalysiert werden, und werden infolgedessen inaktiv.

---

[1]) Die Kohlenstoffabscheidung erschien zuerst in dem Teil des Präparates, der mit dem einströmenden Reaktionsgas in Berührung kam. Bei schwacher Abscheidung war das deutlich zu sehen. Bei stärkerer Abscheidung erstreckte sie sich jedoch durch den ganzen Katalysator bis zur Austrittsstelle des Gasgemisches.

[2]) K. M. Chakravarty, J. Indian chem. Soc. **4** (1927), 431.

Trifft diese Annahme zu, so müßte die Zugabe von Kaliumcarbonat diesem Einfluß entgegenwirken und so die Lebensdauer des Katalysators erhöht werden. Denn bei Verwendung des kaliumcarbonathaltigen Katalysators I erfolgte starke Kohlenstoffabscheidung, die die besondere Bevorzugung und Wirksamkeit für Reaktion (1) anzeigt. Auch besaß der Katalysator XI, der ebenfalls Kaliumcarbonat enthielt, im Vergleich zu den Katalysatoren IX oder X eine wesentlich längere aktive Lebensdauer. Daraus ergibt sich, daß bei den untersuchten speziellen Nickelkatalysatoren die Beschleuniger Aluminium-, Thorium- und Ceroxyd zu einer besonderen Bevorzugung der Reaktionen (2) und (3) führen, während bei Gegenwart von Kaliumcarbonat die Reaktion (1) bevorzugt verläuft. Während also gewöhnlich Zuckerkohle die Aktivität des Nickel stabilisiert, wird bei Anwesenheit von Wasserdampf dieser Einfluß zugunsten der Reaktionen (2) und (3) verschoben. Es erschien deshalb wünschenswert, einen Katalysator ohne Zuckerkohle herzustellen und seine Aktivität in einem feuchten Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu prüfen. Als Beschleuniger für die Umsetzungen (2), (3), (4) und (5) wurden Thoriumoxyd und Ceroxyd ausgewählt. In der folgenden Tabelle 3 sind die mit einem solchen thorium- und ceroxydhaltigen Nickelkatalysator erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben, das Verhältnis der beiden Oxyde zueinander war das gleiche wie in den Auer'schen Glühstrümpfen. Es wurde angenommen, daß so ein Zusammensintern der Oberfläche des Katalysators wirkungsvoll vermieden werden konnte. Auch ist bekannt, daß eine derartige Mischung die höchste Aktivität für die Reaktionen:

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O\,^{1}) \qquad (6)$$

und

$$2\,CO + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2\,^{2}) \qquad (7)$$

besitzt.

Tabelle 3

Katalysatorzusammensetzung.	5 g Bimsstein, 25 cm³ Nickelnitratlösung (0,0195 g Ni/cm³), 60 cm³ 0,05%ige Thoriumnitratlösung, 2 cm³ 0,025%ige Cernitratlösung.
Reduktionstemperatur	300° C.
Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ($CO + H_2$) . .	145 cm³ pro Minute.
Badtemperatur	98° C.
Ofentemperatur	396° C.
Katalysatortemperatur	465° C.
Zusammensetzung des erhaltenen Gasgemisches in Vol.-%	CO_2 31, CO 7, H_2 45, CH_4 17.

[1]) R. L. Swan, J. chem. Soc. **125** (1924), 780.
[2]) A. B. Goggs, J. chem. Soc. **1928**, 2667.

Aus den Versuchsdaten ist klar ersichtlich, daß vornehmlich die Wassergasreaktion und Reaktion (4) wirksam katalysiert wurden. Ob auch Reaktion (5) eintrat, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, weil die Summe der Reaktionen:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (8)$$

und

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (5)$$

Reaktion (4) ergibt. Mehr als 200 Liter des Gasgemisches aus gleichen Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden über ein Gramm dieses Katalysators geleitet, ohne daß Anzeichen für den Verlust der Aktivität oder für eine Kohlenstoffabscheidung auftraten. Damit ist demnach der Nachweis erbracht, daß Thoriumoxyd und Ceroxyd eine gleichmäßige und wirksame Oberfläche für den Ablauf der Reaktionen (2), (3), (4) und wahrscheinlich auch (5) ergeben.

Zusammenfassung

1. Abgesehen von der Methanbildung beschleunigen Nickel–Zuckerkohle-Katalysatoren, die Thoriumoxyd, Ceroxyd oder Aluminiumoxyd enthalten die Umsetzungen: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ und $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$, während bei Gegenwart von Kaliumcarbonat die Umsetzung: $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ in stärkerem Ausmaße eintritt. Der spezifische Einfluß der Beschleuniger wird erörtert.

2. Ein Nickelkatalysator mit 99% Thoriumoxyd und 1% Ceroxyd als Beschleuniger liefert eine bemerkenswert gleichmäßige und wirksame Oberfläche für die Reaktionen: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ und: $2\,CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$ und sehr wahrscheinlich auch für die Umsetzung: $CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$.

Ich benutze die Gelegenheit, um meinem Lehrer Prof. J. C. Ghosh meine Dankbarkeit für die Möglichkeit zur Ausführung der Arbeit und für seine stete freundliche Beratung auszudrücken. Auch danke ich Prof. S. N. Bose für sein Interesse an dieser Untersuchung.

***Dacca** (**India**), University, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1938.

Achter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie

G. P. Baxter (Vorsitzender), O. Hönigschmid und P. Lebeau

Mit der Atomgewichtstabelle 1938 als Beilage

In der Atomgewichtstabelle wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Wasserstoff von 1,0078 zu 1,0081,
Helium von 4,002 zu 4,003,
Kohlenstoff von 12,01 zu 12,010,
Molybdän von 96,00 zu 95,95,
Erbium von 167,64 zu 167,2,
Wolfram von 184,0 zu 183,92,
Osmium von 191,5 zu 190,2.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1938.

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Leopold Voss, Leipzig. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. DA. 1073 I. Vj. 1938. Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Printed in Germany.

Register für die Bände 235—237

(Bearbeitet von Fr. Weibke, Stuttgart)

Autorenregister

Andress, K. R., 1938, **237**, 113. Über Natriumpolyphosphate (m. K. Wüst).

„Atom-Kommission" der Internationalen Union für Chemie 1937. 1938, **235**, 431. Zweiter Bericht der Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie 1937. Tabelle der stabilen Isotope für 1937.

Bailey, E. C., 1938, **236**, 310. Die Bildungswärme von Tetracalcium-Aluminiumferrit (m. T. Thorvaldson und R. R. Edwards).

Baxter, G. P., 1938, **237**, 388. Achter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie (m. O. Hönigschmid und P. Lebeau).

Beck, G., 1937, **235**, 77. Über Fluoronitrite und Fluoronitrate.

Benrath, A., 1937, **235**, 42. Vergleichung von durch Abbau nachweisbaren mit den aus Lösungen auskristallisierenden Salzhydraten.

Biltz, Wilhelm, 1938, **236**, 12. Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold (m. Friedrich Weibke, Hans-Joachim Ehrhorn und Roman Wedemeyer).

— 1938, **237**, 132. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 78. Über die Phosphide des Nickels (m. M. Heimbrecht).

— 1938, **237**, 369. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79. Über das System Niob/Schwefel (m. Adolf Köcher).

Birckenbach, Lothar, 1938, **236**, 37. Untersuchung des Edelmetallgehaltes von Kalisalzlagerstätten (m. Josef Goubeau).

Birnbaum, H., 1937, **235**, 25. Zur Kenntnis der Abbau- und Reduktionsprodukte des Silberpermanganates (m. Fr. Hein, H. Schramm und W. Daniel).

Bommer, E. A., 1938, **236**, 263. Die katalytische Äthylenhydrierung an Kupfer–Silberlegierungen. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. IV.] (m. G. Rienäcker).

Boratyński, K., 1938, **235**, 225. Über Metaphosphorsäuren. II. Mitt. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Metaphosphorsäuren aus dem kristallinen und amorphen P_2O_5 (m. S. Glixelli).

Bredig, M. A., 1938, **237**, 49. Untersuchungen über Kalk–Alkali-Phosphate. II. Über Calcium–Kaliumphosphate (m. H. H. Franck und E. Kanert).

Breuel, Willy, 1938, **235**, 201. Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Tetramminoreihe. (Ruthen-Ammine II) (m. Karl Gleu und Karl Rehm).

— 1938, **235**, 211. Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Pentammino-Reihe. (Ruthen-Ammine III) (m. Karl Gleu).

— 1938, **237**, 197. Praseosalze des Rutheniums. Dichlororeihe. (Ruthenammine VII) (m. Karl Gleu).

— 1938, **237**, 326. Praseosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. (Ruthenammine VIII) (m. Karl Gleu).

— 1938, **237**, 335. Violeosalze des Rutheniums. Dichlororeihe. (Ruthenammine IX) (m. Karl Gleu).

— 1938, **237**, 350. Violeosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. Anhang: Zur Frage des Ruthenrots. (Ruthenammine X) (m. Karl Gleu).

Brintzinger, H., 1937, **235**, 110. Ein Beitrag zum Problem der Nitrosopentamminkobaltsalze (m. H. Plessing).
— 1937, **235**, 115. Die einschaligen Malonatokomplexe im gelösten Zustand (m. F. Jahn).
— 1937, **235**, 120. Zweischalige Malonatokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. F. Jahn).
— 1937, **235**, 124. Zweischalige Succinatokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. F. Jahn).
— 1937, **235**, 126. Zweischalige Citratokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. F. Jahn).
— 1938, **235**, 242. Zweischalige Selenatokomplexe (m. F. Jahn).
— 1938, **235**, 244. Die Cyanokomplexe der Ionen Vanadin (III), Chrom (III), Mangan (III), Vanadyl (II), Uranyl (II) und Mangan (II) im gelösten Zustand (m. F. Jahn).
Brosset, Cyrill, 1937, **235**, 139. Herstellung und Kristallbau der Verbindungen $TlAlF_4$ und Tl_2AlF_5.
Chakravarty, Kshitindra Mohan, 1938, **237**, 381. Die katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Teil IV. Eine Untersuchung über die spezifische Natur des Beschleunigungseinflusses an Nickelkatalysatoren bei der Umsetzung von Wasserdampf und gleichen Volumina von Kohlenoxyd und Wasserstoff.
Clusius, K., 1938, **236**, 24. Über die Umwandlung einiger Deutero-Ammonsalze (m. A. Kruis und W. Schanzer).
Cuntze, Walter, 1938, **237**, 89. Weitere Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums. (Ruthen-Ammine V) (m. Karl Gleu und Karl Rehm).
— 1938, **237**, 187. Roseosalze des Rutheniums (Ruthenammine VI) (m. Karl Gleu).
Czeglédy, D. v., 1938, **235**, 407. Zur Lichtabsorption der Kobaltikomplexe (m. Á. v. Kiss).
Daniel, W., 1937, **235**, 25. Zur Kenntnis der Abbau- und Reduktionsprodukte des Silberpermanganates (m. Fr. Hein, H. Schramm und H. Birnbaum).
Dihlström, K., 1937, **235**, 153. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindung $BiTa_2O_6F$ (m. A. Westgren).
Drossbach, Paul, 1938, **235**, 188. Zur Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze.
Edwards, R. R., 1938, **236**, 310. Die Bildungswärme von Tetracalciumaluminiumferrit (m. T. Thorvaldson und E. C. Bailey).
Ehrhorn, Hans-Joachim, 1938, **236**, 12. Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold (m. Wilhelm Biltz, Friedrich Weibke und Roman Wedemeyer).
Eich, Helmut, 1937, **235**, 83. Über den Dampfdruck des Phosphors zwischen 0 und 20° C (m. Kurt Fischbeck).
Fack, E., 1938, **236**, 83. Über Metallcarbonyle. XXVII. Schwermetallderivate der Metallcarbonylwasserstoffe (m. W. Hieber).
Fischbeck, Kurt, 1937, **235**, 83. Über den Dampfdruck des Phosphors zwischen 0 und 20° C (m. Helmut Eich).
— 1938, **235**, 183. Über die Reaktionsprodukte bei der thermischen Zersetzung von Ammoniumchromaten (m. Helmut Spingler).
Fischer, Werner, 1938, **235**, 337. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 11. Über Phosphorpentachlorid und Aluminium–Phosphor-Chlorid $AlPCl_8$ (m. Otto Jübermann u. A. Könneker).
Franck, H. Heinrich, 1938, **237**, 1. Beiträge zur Kenntnis des Calciumcyanides, insbesondere zur Umwandlung Calciumcyanid ⇌ Calciumcyanamid (m. Gerd Petersen).
— 1938, **237**, 49. Untersuchungen über Kalk–Alkali-Phosphate. II. Über Calcium–Kalium-Phosphate (m. M. A. Bredig und E. Kanert).
Geisler, Richard, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).

Gleu, **Karl,** 1938, **235**, 201. Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Tetrammino-Reihe (Ruthen-Ammine. II) (m. Willy Breuel und Karl Rehm).
— 1938, **235**, 211. Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Pentammino-Reihe. (Ruthen-Ammine. III.) (m. Willy Breuel).
— 1938, **235**, 352. Das Atomgewicht des Rutheniums. (Ruthen-Ammine. IV.) (m. Karl Rehm).
— 1938, **237**, 79. Zur Konstitution der grünen Peroxo-Kobaltammine (m. Karl Rehm).
— 1938, **237**, 89. Weitere Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums. (Ruthen-Ammine. V.) (m. Walter Cuntze und Karl Rehm).
— 1938, **237**, 187. Roseosalze des Rutheniums. (Ruthenammine. VI.) (m. Walter Cuntze).
— 1938, **237**, 197. Praseosalze des Rutheniums. Dichlororeihe. (Ruthenammine. VII.) (m. Willy Breuel).
— 1938, **237**, 326. Praseosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. (Ruthenammine. VIII.) (m. Willy Breuel).
— 1938, **237**, 335. Violeosalze des Rutheniums. Dichlororeihe. (Ruthenammine. IX.) (m. Willy Breuel).
— 1938, **237**, 350. Violeosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. Anhang: Zur Frage des Ruthenrots. (Ruthenammine. X.) (m. Willy Breuel).
Glixelli, S., 1938, **235**, 225. Über Metaphosphorsäuren. II. Mitt. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Metaphosphorsäuren aus dem kristallinen und amorphen P_2O_5 (m. K. Boratyński).
Goubeau, Josef, 1938, **236**, 37. Untersuchung des Edelmetallgehaltes von Kalisalzlagerstätten (m. Lothar Birckenbach).
— 1938, **236**, 45. Das System Kaliumsulfat–Kaliumsulfid (m. Hans Kolb und Hans Günther Krall).
Greif, F., 1938, **236**, 124. Zur Chemie der adsorptiven Bindung. II. (m. H. Kautsky).
Grimm (H. G., 1938, **236**, 57. Über neuartige Mischkristalle. IV. (m. Cl. Peters und H. Wolff).
Hahn, Otto, 1938, **236**, 78. Über die Möglichkeit geologischer Altersbestimmungen rubidiumhaltiger Mineralien und Gesteine (m. Ernst Walling).
Hampel, Josef, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Haraldsen, Haakon, 1938, **235**, 193. Magnetochemische Untersuchungen. XXVIII. Das magnetische Verhalten der allotropen Modifikationen des Mangan(II)-Sulfids (m. Fuad Mehmed).
Haucke, W., 1938, **237**, 45. Über Fluoronitrite und Fluoronitrate. Bemerkung zur Arbeit von G. Beck (m. E. Zintl).
Hecht, F., 1938, **236**, 157. Zur Geochemie von Uran und Thorium (m. G. Kirsch).
— 1938, **236**, 181. Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten zum Zweck geologischer Zeitmessung (m. Edith Kroupa).
Hedvall, J. Arvid, 1937, **235**, 148. Umsetzungen im festen Zustand zwischen synthetischem oder mineralischen Ferrochromit und Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat (m. Verner Ny).
Heimbrecht, Max, 1938, **237**, 132. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 78. Über die Phosphide des Nickels (m. Wilhelm Biltz).
Hein, Fr., 1937, **235**, 25. Zur Kenntnis der Abbau- und Reduktionsprodukte des Silberpermanganates (m. H. Schramm, H. Birnbaum und W. Daniel).
Hieber, W., 1938, **236**, 83. Über Metallcarbonyle. XXVII. Schwermetallderivate der Metallcarbonylwasserstoffe (m. E. Fack).
Hnevkovsky, Otto, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).

Hölemann, Hans, 1937, **235**, 1. Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. V. Untersuchungen über komplexe Rhodanide des Rheniums und über das Rhenium(V)-oxychlorid.
— 1938, **237**, 172. Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. VI. Die Löslichkeit des Kaliumperrhenats in Wasser zwischen 10 und 518° (m. Walter Kleese).
Hönigschmid, O., 1937, **235**, 129. Das Atomgewicht des Phosphors (m. W. Menn).
— 1938, **235**, 220. Das Atomgewicht des Neodyms (m. F. Wittner).
— 1938, **237**, 388. Achter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie (m. G. P. Baxter und P. Lebeau).
Hopkins, B. S., 1937, **235**, 62. Beobachtungen über seltene Erden. XLVII. Darstellung der wasserfreien Jodide seltener Erden (m. W. A. Taebel).
Hüttig, Gustav, F., 1938, **236**, 107. Die Verfolgung der Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper durch magnetische Messungen. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 109. Mitt.) (m. Erich Strotzer).
— 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Ide, K. H., 1938, **235**, 305. Zur Hydratation und Dehydratation des Magnesiumsulfats und seiner Hydrate.
Internationale Union für Chemie 1937, „Atom-Kommission" der —. Zweiter Bericht der „Atom-Kommission" der Internationalen Union für Chemie 1937. Tabelle der stabilen Isotope für 1937.
Jahn, F., 1937, **235**, 115. Die einschaligen Malonatokomplexe im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
— 1937, **235**, 120. Zweischalige Malonatokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
— 1937, **235**, 124. Zweischalige Succinatokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
— 1937, **235**, 126. Zweischalige Citratokomplexe verschiedener Kobalt(III)- und Chrom(III)-Ammine im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
— 1938, **235**, 242. Zweischalige Selenatokomplexe (m. H. Brintzinger).
— 1938, **235**, 244. Die Cyanokomplexe der Ionen Vanadin (III), Chrom (III), Mangan (III), Vanadyl (II), Uranyl (II) und Mangan (II) im gelösten Zustand (m. H. Brintzinger).
Jander, Wilhelm, 1937, **235**, 89. Die Bildung von Strontiumaluminaten aus den Oxyden im festen Zustande. (15. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen) (m. Alfred Krieger).
— 1938, **235**, 273. Hydrothermale Reaktionen. I. Mitt. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten (m. Josef Wuhrer).
Jeitner, Franz, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Jenckel, E., 1937, **235**, 65. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XIII. (m. R. Schenck und A. Laymann).
— 1938, **235**, 254. Über die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Salzsäure durch organische Basen (m. H. Poetsch).
Jensen, K. A., 1938, **237**, 47. Magnetochemische Untersuchungen. XXIX. Notiz über das magnetische Verhalten von Kaliummanganat (m. W. Klemm).
Jolibois, Pierre, 1938, **236**, 121. Der Einfluß von Ammoniumchlorid auf die Emissions-Spektrallinien eines Metalls beim Übergang eines Funkens zwischen einer positiven Elektrode und einem Elektrolyten.
Jübermann, Otto, 1938, **235**, 337. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 11. Über Phosphorpentachlorid und Aluminium-Phosphorchlorid $AlPCl_8$ (m. Werner Fischer und A. Könneker).

Kanert, E., 1938, **237**, 49. Untersuchungen über Kalk–Alkali-Phosphate. II. Über Calcium–Kalium-Phosphate (m. H. H. Franck und M. A. Bredig).
Kautsky, H., 1938, **236**, 124. Zur Chemie der adsorptiven Bindung. II. (m. F. Greif).
Kellermann, Albin, 1938, **236**, 138. Über die Adsorption nichtpotentialbestimmender Ionen an schwerlöslichen Salzen als Bodenkörper (m. Erich Lange).
Kirsch, G., 1938, **236**, 157. Zur Geochemie von Uran und Thorium (m. F. Hecht).
v. Kiss, Á., 1938, **235**, 407. Zur Lichtabsorption der Kobaltikomplexe (m. D. v. Czeglédy).
Kittel, Herbert, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Kleese, Walter, 1938, **237**, 172. Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. VI. Die Löslichkeit des Kaliumperrhenats zwischen 10 und 518° (m. Hans Hölemann).
Klemenc, Alfons, 1938, **235**, 427. Bemerkungen über das Cyanchlorid (m. Georg Wagner).
Klement, Robert, 1938, **237**, 161. Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. II. Blei–Hydroxylapatit.
Klemm, W., 1938, **237**, 47. Magnetochemische Untersuchungen. XXIX. Notiz über das magnetische Verhalten von Kaliummanganat (m. K. A. Jensen).
Knepper, W., 1938, **236**, 271. Untersuchungen über die chemischen Systeme der Lenardphosphore. III. (m. Rudolf Schenck und Wilh. Kroos).
Köcher, Adolf, 1938, **237**, 369. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79. Über das System Niob/Schwefel (m. Wilhelm Biltz).
Könneker, A., 1938, **235**, 337. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 11. Über Phosphorpentachlorid und Aluminium–Phosphor-Chlorid $AlPCl_8$. (m. Werner Fischer und Otto Jübermann).
Kohlschütter, H. W., 1938, **236**, 165. Herstellung verglimmender Eisenhydroxyde durch Fällung an Grenzflächen (m. Fr. Spieß).
Kolb, Hans, 1938, **236**, 45. Das System Kaliumsulfat–Kaliumsulfid (m. Josef Goubeau und Hans Günther Krall).
Kostelitz, Oskar, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Franz Owesny †, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Krall, Hans Günther, 1938, **236**, 45. Das System Kaliumsulfat–Kaliumsulfid (m. Josef Goubeau und Hans Kolb).
Krause, Alfons, 1938, **235**, 295. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXXIX. Die Kaltbearbeitung von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden (m. E. Tundak).
Krieger, Alfred, 1937, **235**, 89. Die Bildung von Strontiumaluminaten aus den Oxyden im festen Zustand. (15. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen) (m. Wilhelm Jander).
Kroos, Wilh., 1938, **236**, 271. Untersuchungen über die chemischen Systeme der Leonardphosphore. III. (m. Rudolf Schenck und W. Knepper).
Kroupa, Edith, 1938, **236**, 181. Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten zum Zweck geologischer Zeitmessung (m. Friedrich Hecht).
Krüger, Siegfried, 1938, **236**, 221. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Schwefelstickstoff (m. Alwin Meuwsen).
Kruis, A., 1938, **236**, 24. Über die Umwandlung einiger Deutero–Ammonsalze (m. K. Clusius und W. Schanzer).
Kurtenacker, A., 1938, **237**, 359. Über die Löslichkeit der Polythionate. II. Die Löslichkeit der Natrium- und Ammoniumpolythionate (m. G. László).
Kurzen, Fritz, 1937, **235**, 97. Über die Aktivierung von Oxyden durch Fremdoxyde. II. Die Aktivierung des Kupferoxydes (m. R. Schenck).
Lange, Erich, 1938, **236**, 138. Über die Adsorption nichtpotentialbestimmender Ionen an schwerlöslichen Salzen als Bodenkörper (m. Albin Kellermann).

László, G., 1938, **237**, 359. Über die Löslichkeit der Polythionate. II. Die Löslichkeit der Natrium- und Ammoniumpolythionate (m. A. Kurtenacker).
Laymann, A., 1937, **235**, 65. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen XIII. (m. R. Schenck und E. Jenckel).
Lebeau, P., 1938, **237**, 388. Achter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie (m. G. P. Baxter und O. Hönigschmid).
Leschewski, Kurt, 1938, **235**, 369. Die Kohlenoxydaufnahme in ammoniakalischen Kupfercarbonat-Lösungen, die von Kohlenoxyd und Kohlenoxyd–Stickstoff-Gemischen durchströmt werden (m. Heinz-Günther Tolkmitt und Heinz Möller).
— 1938, **235**, 385. Die Aufnahme von Sauerstoff bzw. Kohlenoxyd und Sauerstoff in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Sauerstoff, Luft oder Kohlenoxyd–Luft-Gemischen durchströmt werden (m. Heinz-Günther Tolkmitt und Heinz Möller).
Linhard, Martin, 1938, **236**, 200. Der Dampfdruck flüssiger Cyansäure.
Machu, Willibald, 1938, **236**, 232. Über die Auflösung von festem Wasserglas in Wasser (m. Wolf Johannes Müller und Wilhelm Stidl).
Makuc, J., 1938, **237**, 177. Die Schmelzdiagramme binärer Mischungen der Halogenide des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Zinns und Aluminiums (m. N. A. Pušin).
Mattauch, Josef, 1938, **236**, 209. Atomgewichtsbestimmung mit dem Massenspektrographen.
Mehmed, Fuad, 1938, **235**, 193. Magnetochemische Untersuchungen. XXVIII. Das magnetische Verhalten der allotropen Modifikationen des Mangan(II)-Sulfids (m. Haakon Haraldsen).
Menn, W., 1937, **235**, 129. Das Atomgewicht des Phosphors (m. O. Hönigschmid).
Meuwsen, Alwin, 1938, **236**, 221. Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Schwefelstickstoff (m. Siegfried Krüger).
Möller, Heinz, 1938, **235**, 369. Die Kohlenoxydaufnahme in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Kohlenoxyd- und Kohlenoxyd–Stickstoff-Gemischen durchströmt werden (m. Kurt Leschewski und Heinz-Günther Tolkmitt).
— 1938, **235**, 385. Die Aufnahme von Sauerstoff bzw. Kohlenoxyd und Sauerstoff in ammoniakalischen Kupferkarbonatlösungen, die von Sauerstoff, Luft oder Kohlenoxyd–Luft-Gemischen durchströmt werden (m. Kurt Leschewski und Heinz-Günther Tolkmitt).
Mohr, Siegfried, 1938, **236**, 243. Über die Ferro- und Ferricyanide der seltenen Erden (m. Wilhelm Prandtl).
— 1938, **237**, 160. Berichtigung zu der Abhandlung Über die Ferro- und die Ferricyanide der seltenen Erden (m. Wilhelm Prandtl). Z. anorg. u. allg. Chem. **236** (1938), 243.
Moles, E., 1938, **236**, 225. Über die Grenzdichte von Siliziumtetrafluorid. Atomgewicht des Fluors (m. T. Toral).
Morawietz, W., 1938, **236**, 372. Orthosalze von Sauerstoffsäuren (m. E. Zintl).
Müller, Wolf Johannes, 1938, **236**, 232. Über die Auflösung von festem Wasserglas in Wasser (m. Willibald Machu und Wilhelm Stidl).
Neumann, Rudolf, 1938, **237**, 145. Die Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität von Metallsalzlösungen durch suspendierte Substanzen (m. Ferdinand Reiff und Richard A. J. Schulz).
Ny, Verner, 1937, **235**, 148. Umsetzungen im festen Zustand zwischen synthetischem oder mineralischem Ferrochromit und Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat (m. J. Arvid Hedvall).
Nylén, Paul, 1937, **235**, 33. Die Kinetik der Hydrolyse von Phosphonameisensäure.
— 1938, **235**, 161. Die Säure- und Basenkatalyse bei der Reaktion zwischen Dialkylphosphiten und Jod.
Owesny, Franz †, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevskovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Hans Schmeiser, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).

Patscheke, G., 1938, **235**, 257. Beitrag zur Kenntnis der wäßrigen Lösungen des zwei-, drei- und vierwertigen Titans (m. W. Schaller).
Peters, Cl., 1938, **236**, 57. Über neuartige Mischkristalle. IV. (m. H. G. Grimm und H. Wolff).
Petersen, Gerd, 1938, **237**, 1. Beiträge zur Kenntnis des Calciumcyanides, insbesondere zur Umwandlung Calciumcyanid ⇌ Calciumcyanamid (m. H. Heinrich Franck).
Plessing, H., 1937, **235**, 110. Ein Beitrag zum Problem der Nitroso-pentamminkobaltsalze (m. H. Brintzinger).
Poetsch, H., 1938, **235**, 254. Über die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Salzsäure durch organische Basen (m. E. Jenckel).
Prandtl, Wilhelm, 1938, **236**, 243. Über die Ferro- und die Ferricyanide der seltenen Erden (m. Siegfried Mohr).
— 1938, **237**, 160. Berichtigung zu der Abhandlung Über die Ferro- und die Ferricyanide der seltenen Erden (m. Siegfried Mohr). Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 243.
Pušin, N. A., 1938, **237**, 177. Die Schmelzdiagramme binärer Mischungen der Halogenide des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Zinns und Aluminiums (m. J. Makuc).
Rehm, Karl, 1938, **235**, 201. Sulfito-Ammine des zweiwertigen Rutheniums. Tetrammino-Reihe. (Ruthen-Ammine. II.) (m. Karl Gleu und Willy Breuel).
— 1938, **235**, 352. Das Atomgewicht des Rutheniums. (Ruthen-Ammine. IV.) (m. Karl Gleu).
— 1938, **237**, 79. Zur Konstitution der grünen Peroxo-Kobaltammine (m. Karl Gleu).
— 1938, **237**, 89. Weitere Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums. (Ruthen-Ammine. V.) (m. Karl Gleu und Walter Cuntze).
Reiff, Ferdinand, 1938, **237**, 145. Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität von Metallsalzlösungen durch suspendierte Substanzen (m. Rudolf Neumann und Richard A. J. Schulz).
Rienäcker, G., 1938, **236**, 252. Der Einfluß der Atomanordnung der Kupfer–Palladium-Mischkristalle auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren des Ameisensäuredampf-Zerfalles. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. III.] (m. G. Wessing und G. Trautmann).
— 1938, **236**, 263. Die katalytische Äthylenhydrierung an Kupfer–Silber-Legierungen. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. IV.] (m. E. A. Bommer).
Royen, Paul, 1938, **235**, 324. Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniumsalze der Hydride des Phosphors, Schwefels und Germaniums in flüssigem Ammoniak.
Schaller, W., 1938, **235**, 257. Beitrag zur Kenntnis der wäßrigen Lösungen des zwei-, drei- und vierwertigen Titans (m. G. Patscheke).
Schanzer, W., 1938, **236**, 24. Über die Umwandlung einiger Deutero–Ammonsalze (m. K. Clusius und A. Kruis).
Schenck, R., 1937, **235**, 65. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XIII. (m. A. Laymann und E. Jenckel).
— 1937, **235**, 97. Über die Aktivierung von Oxyden durch Fremdoxyde. II. Die Aktivierung des Kupferoxydes (m. Fritz Kurzen).
— 1938, **236**, 271. Untersuchungen über die chemischen Systeme der Lenardphosphore. III. (m. Wilh. Kroos und W. Knepper).
Schmeiser, Hans, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.) (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Otto Schneider und Wilhelm Sedlatschek).
Schneider, Otto, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser und Wilhelm Sedlatschek).

Schramm, H., 1937, **235**, 25. Zur Kenntnis der Abbau- und Reduktionsprodukte des Silberpermanganates (m. Fr. Hein, H. Birnbaum und W. Daniel).
Schulz, Richard A. J., 1938, **237**, 145. Die Beeinflussung der Wasserstoffionenaktivität von Metallsalzlösungen durch suspendierte Substanzen (m. Ferdinand Reiff und Rudolf Neumann).
Schwab, Georg-Maria, 1938, **236**, 296. Spaltung von Ammoniak durch langsame Elektronen.
Schwarz, Robert, 1938, **235**, 247. Einige neue Halogenide des Siliziums. II. (m. Robert Thiel).
Sedlatschek, Wilhelm, 1938, **237**, 209. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. [Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitt.] (m. Gustav F. Hüttig, Richard Geisler, Josef Hampel, Otto Hnevkovsky, Franz Jeitner, Herbert Kittel, Oskar Kostelitz, Franz Owesny †, Hans Schmeiser und Otto Schneider).
Spiess, Fr., 1938, **236**, 165. Herstellung verglimmender Eisenhydroxyde durch Fällung an Grenzflächen (m. H. W. Kohlschütter).
Spingler, Helmut, 1938, **235**, 183. Über die Reaktionsprodukte bei der thermischen Zersetzung von Ammoniumchromaten (m. Kurt Fischbeck).
Stein, Eberhard, 1938, **236**, 361. Über Eisenperoxyd (m. Heinrich Wieland).
Stidl, Wilhelm, 1938, **236**, 232. Über die Auflösung von festem Wasserglas in Wasser (m. Wolf Johannes Müller und Willibald Machu).
Strotzer, Erich, 1938, **236**, 107. Die Verfolgung der Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper durch magnetische Messungen. (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 109. Mitt.) (m. Gustav F. Hüttig).
Taebel, W. A., 1937, **235**, 62. Beobachtungen über seltene Erden. XLVII. Darstellung der wasserfreien Jodide seltener Erden (m. B. S. Hopkins).
Tammann, G., 1937, **235**, 49. Die abnormen Abhängigkeiten der Eigenschaften des Wassers von der Temperatur und dem Druck.
— 1938, **236**, 306. Zur Löslichkeit der Komponenten in ihren kristallisierten Verbindungen.
Thiel, Robert, 1938, **235**, 247. Einige neue Halogenide des Siliziums. II. (m. Robert Schwarz).
Thorvaldson, T., 1938, **236**, 310. Die Bildungswärme von Tetracalciumaluminiumferrit (m. R. R. Edwards und E. C. Bailey).
Thygesen, Jørgen E., 1938, **237**, 101. Über die Selbstkomplexbildung der Borsäure.
Tolkmitt, Heinz-Günther, 1938, **235**, 369. Die Kohlenoxydaufnahme in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Kohlenoxyd und Kohlenoxyd-Stickstoff-Gemischen durchströmt werden (m. Kurt Leschewski und Heinz Möller).
— 1938, **235**, 385. Die Aufnahme von Sauerstoff bzw. Kohlenoxyd und Sauerstoff in ammoniakalischen Kupferkarbonat-Lösungen, die von Sauerstoff, Luft oder Kohlenoxyd–Luft-Gemischen durchströmt werden (m. Kurt Leschewski und Heinz Möller).
Toral, T., 1938, **236**, 225. Über die Grenzdichte von Siliziumtetrafluorid. Atomgewicht des Fluors (m. E. Moles).
Trautmann, G., 1938, **236**, 252. Der Einfluß der Atomanordnung der Kupfer–Palladium-Mischkristalle auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren des Ameisensäuredampf-Zerfalles. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. III.] (m. G. Rienäcker und G. Wessing).
Tundak, E., 1938, **235**, 295. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXXIX. Die Kaltbearbeitung von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden (m. Alfons Krause).
Tutundžić, Panta S., 1938, **237**, 38. Galvanoelektrische quantitative Metallbestimmung. II. Quantitative Bleibestimmung.
Union für Chemie 1937, „Atom-Kommission" der Internationalen —. Zweiter Bericht der „Atom-Kommission" der Internationalen Union für Chemie 1937. Tabelle der stabilen Isotope für 1937.
Urmánczy, Anton, 1938, **235**, 363. Beitrag zur Kenntnis der Korrosion rotierender Metallscheiben.
— 1938, **237**, 183. Beiträge zur Kenntnis der Korrosion an rotierenden Scheiben. II.

Wagner, Carl, 1938, **236**, 320. Über den Mechanismus von doppelten Umsetzungen durch Reaktion im festen Zustand.
Wagner, Georg, 1938, **235**, 427. Bemerkungen über das Cyanchlorid (m. Alfons Klemenc).
Walling, Ernst, 1938, **236**, 78. Über die Möglichkeit geologischer Altersbestimmungen rubidiumhaltiger Mineralien und Gesteine (m. Otto Hahn).
Wattenberg, H., 1938, **236**, 339. Zur Chemie des Meerwassers. Über die in Spuren vorkommenden Elemente.
Wedemeyer, Roman, 1938, **236**, 12. Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold (m. Wilhelm Biltz, Friedrich Weibke und Hans-Joachim Ehrhorn).
Weibke, Friedrich, 1938, **236**, 12. Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold (m. Wilhelm Biltz, Hans-Joachim Ehrhorn und Roman Wedemeyer).
Wessing, G., 1938, **236**, 252. Der Einfluß der Atomanordnung der Kupfer–Palladium-Mischkristalle auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren des Ameisensäuredampf-Zerfalles. [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. III.] (m. G. Rienäcker und G. Trautmann).
Westgren, A., 1937, **235**, 153. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindung $BiTa_2O_6F$ (m. K. Dihlström).
Wieland, Heinrich, 1938, **236**, 361. Über Eisen-peroxyd (m. Eberhard Stein).
Wintersberger, Karl, 1938, **236**, 369. Über die Bestimmung des Polysulfidschwefels in Alkalipolysulfiden.
Wittner, F., 1938, **235**, 220. Das Atomgewicht des Neodyms (m. O. Hönigschmid).
Wolff, H., 1938, **236**, 57. Über neuartige Mischkristalle. IV. (m. H. G. Grimm und Cl. Peters).
Wüst, K., 1938, **237**, 113. Über Natriumpolyphosphate (m. K. R. Andress).
Wuhrer, Josef, 1938, **235**, 273. Hydrothermale Reaktionen. I. Mitt. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten (m. Wilhelm Jander).
Zintl, E., 1938, **236**, 3. Otto Hönigschmid zum 60. Geburtstag (13. März 1938).
— 1938, **236**, 372. Orthosalze von Sauerstoffsäuren (m. W. Morawietz).
— 1938, **237**, 45. Über Fluoronitrite und Fluoronitrate. Bemerkung zur Arbeit von G. Beck (m. W. Haucke).

Sachregister

A

Abbau, isobarer, v. Magnesium-*hydro*-silikaten, natürl. u. synth. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.

Abbau, isothermer, Einfl. v. *2*-Aluminium-*3*-oxyd a. d. — v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— Einfl. v. *2*-Chrom-*3*-oxyd a. d. — v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— Einfl. v. *2*-Eisen-*3*-oxyd a. d. — v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— Einfl. v. *2*-Mangan-*3*-oxyd a. d. — v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— v. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.

— v. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.

Abbau, thermischer, v. Salzhydraten; Vergl. d. durch Abbau nachweisbaren mit den aus Lsgg. auskrist. A. Benrath, **235**, 42.

— v. Silber-*per*-manganat ($AgMnO_{2,63}$, $AgMnO_{2,94} \cdot 0{,}5\,H_2O$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.

Absorption v. Kohlen-*1*-oxyd d. *2*-Kupfer-*1*-carbonatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.

— v. Kohlen-*1*-oxyd d. *2*-Kupfer-*1*-carbonatlsgg., ammoniakal., i. Ggw. v. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.

— v. Sauerstoff d. *2*-Kupfer-*1*-carbonatlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.

Acridin, Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

Adsorption v. Ionen, nichtpotentialbestimmenden, an schwerlöslichen Salzen; Theorie. A. Kellermann, E. Lange, **236**, 138.

— v. Ionen, radioakt., an schwerlösl. Salzen; Theorie. A. Kellermann, E. Lange, **236**, 138.

— v. Methan, Äthan u. Propan an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.

Adsorptionsisothermen v. Methan, Äthan u. Propan an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.

Äthan, Adsorption an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.

Äthylalkohol, Katalyse s. Ketonisierung an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.

Äthylen. Hydrierung, katalyt., an Ag–Cu-Legg. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.

2-Äthyl-phosphit. Rk. m. Jod. Kinetik, Katalyse d. Säuren u. Basen. Leitverm. P. Nylén, **235**, 161.

Ätzlinien b. d. Einw. v. Salpetersäure auf rotierende Metallscheiben (Ag, Cu, Zn). A. Urmánczy, **235**, 363.

Aktivierung d. Abbaues, isothermen, v. Kupfer-*1*-oxyd d. Fremdoxyde (Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3). R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

— v. Hydro-*per*-oxyd d. Fe^{II}. Unwirksamkeit v. Eisen-*per*-oxyd als Katalysator. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.

Aktivierungswärme d. Äthylenhydrierung an Katalysatoren aus Cu, Ag u. ihren Legg. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— d. Ameisensäure-Zerfalls an Katalysatoren aus Cu, Pd u. ihren Legg. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— v. Gläsern. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.

Aktivität v. Kupfer, Silber u. ihren Legg. b. d. katalyt. Äthylenhydrierung; Einfl. d. Korngröße. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— v. Ni–C-Katalysatoren bei d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf; Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.

Alkalisilikat. Bldg. b. d. Hydrolyse v. $Si_{10}Cl_{20}H_2$ m. Alkalilauge. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.

Alkali-*poly*-sulfide. Best., jodometr., d. *Poly*-sulfid-Schwefels n. d. Red. m. Natriumamalgam. K. Wintersberger, **236**, 369.

Alkohol. Vol.-Isobaren. Vergl. m. Wasser. G. Tammann, **235**, 49.
— Wrkg., korrodierende, auf eine rotierende Scheibe aus $Na_2S_2O_3$. A. Urmánczy, **237**, 183.

Allotropie v. Mangan-*1*-sulfid. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.

Altersbestimmung, geologische, d. Best. d. d. Zerfall v. U u. Th entstandenen Pb. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— v. rubidiumhalt. Mineralen u. Gesteinen. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.

Alterung v. Gläsern. Magnet. Unters. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.

Aluminium-*3*-Alkalimetall-*6*-fluorid. Vergl. d. Kristallgitters m. d. v. AlF_3, $TlAlF_4$ u. Tl_2AlF_5. C. Brosset, **235**, 139.

Aluminium-*3*-bromid. Erstarrung, glasige, v. Schmelzen m. PBr_3. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— Erstarrungsdiagr. m. $AlCl_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.

2-Aluminium-*4*-Calcium-*2*-Ferrit, $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Darst., Lsgs.-Wärme, Bldgs.-Wärme. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.

Aluminium-*3*-chlorid. Erstarrungsdiagr. m. $AlBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— Rk. m. Phosphor-*5*-chlorid i. Schmelzfl. Gleichgeww. i. Syst. $AlCl_3/PCl_5$. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

Aluminium-*3*-fluorid. Vergl. d. Kristallgitters m. d. v. $TlAlF_4$, Tl_2AlF_5 u. Me_3AlF_6. C. Brosset, **235**, 139.

2-Aluminium-*3*-oxyd. Einfl., aktivierender, a. d. isothermen Abbau v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— Einfl. a. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf über Ni–C-Katalysatoren. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
— Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_5AlO_4. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
— Rk. m. Strontiumcarbonat i. fest. Zust. b. höh. Tempp. Bldg. v. $3SrO \cdot Al_2O_3$ u. $SrO \cdot Al_2O_3$. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— Rk. m. Strontiumoxyd i. Schmelzfl. Bldg. d. Verbb. $3SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot 2Al_2O_3$, $3SrO \cdot 16Al_2O_3$, Röntgendiagramme. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.

Aluminium-Phosphor-*8*-chlorid. Bldg. a. Aluminium-*3*-chlorid u. Phosphor-*5*-chlorid i. Schmelzfl. Smp., Einfl. d. Komp. a. d. Abscheid. a. d. Schmelze. Konst. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

Aluminium-*1*-Thallium-*4*-fluorid. Darst., Eigensch., D., Kristallgitter, Röntgendiagr. Analyse. C. Brosset, **235**, 139.

Aluminium-*2*-Thallium-*5*-fluorid. Darst., Eigensch., D., Kristallgitter, Röntgendiagramm. Analyse. C. Brosset, **235**, 139.

Ameisensäure. Dehydrierung i. Ggw. v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.

Ameisensäure. Zerfall d. Dampfes an Katalysatoren aus Cu, Pd u. ihren Legg. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.

2-Amidopyridin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

Ammoniak. Bldg. b. d. Zers., therm., v. *2*-Ammonium-*1*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.

— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

— Leitvermögen, elektr., b. — 55°. P. Royen, **235**, 324.

— Rk. m. Eisensalzen (Fe^{III}). Spontane Krist. v. Eisenhydroxyden b. Erh., Verglimmtemp. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.

— Spaltung d. Elektronen, langsame. G.-M. Schwab, **236**, 296.

***1*-Ammonium-*x*-Ammin-*2*-Hydro-*poly*-phosphid,** $[(NH_4) \cdot (NH_3)_y]^+[PH_2' \cdot P_x]$. Konst., Darst. P. Royen, **235**, 324.

Ammonium-*1*-bromid. Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

Ammonium-*1*-chlorid. Einfl. a. d. Intensität d. Emissions-Spektrallinien v. Metallen i. Lsg. P. Jolibois, **236**, 121.

— Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

2-Ammonium-*1*-chromat. Zers., therm. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.

2-Ammonium-*2*-chromat. Zers., therm. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.

2-Ammonium-*3*-chromat. Zers., therm. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.

***1*-Ammonium-*2*-Hydro-*poly*-phosphid ($NH_4H_2P \cdot P_x$).** Konst., Darst., Bldg. v. Amminen, Teilchengrößen. P. Royen, **235**, 324.

Ammonium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.

Ammonium-*1*-nitrat. Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

Ammonium-*1*-rhodanid. Umwandlungspunkt. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

2-Ammonium-*1*-sulfat. Umwandlungspunkt. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

2-Ammonium-*3*thionat. Darst., Lösl., allein u. i. Gemisch m. $(NH_4)_2S_4O_6$. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.

2-Ammonium-*4*thionat. Darst., Lösl., allein u. i. Gemisch m. $(NH_4)_2S_3O_6$. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.

Analyse s. a. Elektroanalyse, Maßanalyse, Spektralanalyse.

— v. Allanit; Best. u. Trennung v. Pb, Th u. U. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.

— v. Aluminium-*1*-Thallium-*4*-fluorid u. Aluminium-*2*-Thallium-*5*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.

— v. *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid (Ru^{III}) z. Atomgew.-Best. v. Ruthenium. K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.

— v. *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Rutheniumsalzen. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.

— v. *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobaltsalzen; Best. d. Oxydationsstufe durch Red. m. As_2O_3. K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.

— Best. v. Blei; Trennung v. Thorium u. Uran. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.

— Best. v. Edelmetallen i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.

— Best. d. Elemente u. Verbb. geringer Konz. im Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

— Best. v. Gold i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.

— Best. v. *6*-Natrium-*meta*-phosphat u. *5*-Natrium-*3*-phosphat $Na_5P_3O_{10}$ durch Titration m. $CaCl_2$-Lsg. K. R. Andress, K. Wüst, **237**, 113.

Analyse, Best. v. Platinmetallen i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
— Best. des Re in Rhodanverbb. H. Hölemann, **235**, 1.
— Best. des Rhodans in Re-Rhodaniden. H. Hölemann, **235**, 1.
— Best. v. Rubidium i. Mineralen. Vorz. d. Spektralanalyse. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— Best. v. Strontium i. Mineralen. Vorz. d. Spektralanalyse. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— Best. v. Thorium; Trennung v. Blei u. Uran. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Best. v. Uran; Trennung v. Blei u. Thorium. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— v. *2*-Kalium-*7*-fluorid-*1*-chlorid. G. Beck, **235**, 77.
— v. *2*-Kalium-*2*-fluorid-*2*-nitrat, $K_2(N_2O_5F_2)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. *2*-Kalium-*3*-fluorid-*1*-nitrit, $K_2(NOF_3)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. Kupfer-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— v. Mangan-*1*-sulfid, drei Modifikationen. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. Meerwasser; Best. d. Elemente u. Verbb. geringer Konz. H. Wattenberg, **236**, 339.
— d. Metallverbb., schwerlösl., des Re-Rhodanids m. Tl, Cu^{I}, Cu^{II}, Ag, Hg^{II}. H. Hölemann, **235**, 1.
— v. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. G. Beck, **235**, 77.
— v. Neodym-*3*-chlorid z. Atomgew.-Best. v. Neodym. O. Hönigschmid, F. Wittner, **235**, 220.
— v. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— Phosphor, jodometr. Best. kleiner Mengen. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
— v. Phosphor-*1*-*oxy*-*3*-chlorid z. Atomgew.-Best. v. Phosphor. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.
— v. Rhenium-Kalium-*oxy*-chlorid (Re^{V}). H. Hölemann, **235**, 1.
— v. Ruthenamminen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— v. Silber-*per*-manganat u. seinen Abbau- u. Red.-Prodd. ($AgMnO_2$, $AgMnO_{2,33}$, $AgMnO_{2,5}\cdot 0{,}5H_2O$, $AgMnO_{2,63}$, $AgMnO_{2,94}\cdot 0{,}5H_2O$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— v. Silbermanganit u. anderen Abbau- u. Red.-Prodd. des Silber-*per*-manganats. Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— v.*10*-Silizium-*2*-*hydro*-*20*-chlorid u. seinen Hydrolysenprodd. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
— v. *2*-Stickstoff-*2*-Schwefel-*9*-oxyd. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
— v. Titan. Nachweis v. Ti^{IV} neben Ti^{III}. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— v. Titansalzlsgg. Best. d. Wertigkeit d. Ti. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— v. Titan. Trennung, quant., v. Ti^{III} u. Ti^{IV}. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Wertigkeit v. Re in Rhodanverbb. Best. H. Hölemann, **235**, 1.

Analyse, thermische, v. Ammonsalzen u. Deutero-Ammonsalzen z. Best. d. Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.

Antimon. Gleichgew., het., d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$ u. d. Red. d. Sb_2S_3-Erdalkalisulfidgemische. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***2*-Antimon-*1*-Barium-*4*-sulfid.** Existenz i. Syst. Sb_2S_3–BaS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***2*-Antimon-*2*-Barium-*5*-sulfid.** Existenz i. Syst. Sb_2S_3–BaS, Mischkrist. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***2*-Antimon-*1*-Calcium-*4*-sulfid.** Existenz i. Syst. Sb_2S_3–CaS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***2*-Antimon-*2*-Calcium-*5*-sulfid.** Existenz i. Syst. Sb_2S_3–CaS, Mischkrist. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***2*-Antimon-*4*-oyxd.** Darst., Kristallgitter d. sogen. —. Formulierung als Sb_3O_6OH, Isomorphie m. $BiTa_2O_6F$. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.

3-Antimon-*1-hydroxy-6*-oxyd [$Sb^{III}O(OH)\cdot Sb_2^{V}O_5$]. Darst., Kristallgitter, Nachw. d. Formulierung f. d. sogen. *2*-Antimon-*4*-oxyd. Isomorphie m. *2*-Tantal-*1*-Wismut-*1*-fluorid-*6*-oxyd. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.

2-Antimon-*1*-Strontium-*4*-sulfid. Existenz i. Syst. Sb_2S_3–SrS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

2-Antimon-*2*-Strontium-*5*-sulfid. Existenz i. Syst. Sb_2S_3–SrS, Mischkrist. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

2-Antimon-*3*-sulfid. Gleichgew., het., d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$ u. d. Red. d. Sb_2S_3-Erdalkalisulfidgemische. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

Apparat z. Abschrecken v. Schmelzen. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.

— z. Analyse, thermischen, i. Syst. K_2SO_4-K_2S. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.

— z. Best. d. Adsorption v. Methan, Äthan u. Propan an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.

— z. Best. d. Dampfdruckes v. fl. Cyansäure. M. Linhard, **236**, 200.

— z. Best. d. Ketonisierung, katalyt., v. Äthylalkohol an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.

— z. Best. d. Leitvermögens, elektr., v. Metallcarbonylwasserstoffen u. deren Schwermetallderivaten. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.

— z. Best. d. N_2O-Zerfalls, katalyt., an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.

— z. Best. d. Sorption v. Methylalkoholdampf an Oxydgemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.

— Calorimeter, adiabat., z. Best. d. Lsg.-Wärmen v. Oxyden. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.

— z. Dosierung v. *2*-Natrium-*1*-oxyd. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

— z. Herst. v. Kaliumsulfid a. d. Elementen i. fl. NH_3. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.

— Kugelmühle f. Vakuumbetrieb aus Glas. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

— z. Mischen v. CO/H_2-Gemischen m. Wasserdampf. K. M. Chakravarty, **237**, 381.

— z. Probenahme luftempf. Substanzen. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

— z. Reinigung v. Kalium v. Oxyd. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.

— z. Unters., spektralanalyt., v. Lsgg. P. Jolibois, **236**, 121.

— f. Versuche mit Elektronen, langsamen. G.-M. Schwab, **236**, 296.

Arsen. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

Arsen-*3*-bromid. Erstarrungsdiagr. m. PBr_3. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.

Assoziation v. Cyansäure. M. Linhard, **236**, 200.

Atomgewicht. Best. m. d. Massenspektrographen. J. Mattauch, **236**, 209.

— d. Elemente; 8. Bericht d. Atomgewichtskommission d. internat. Union für Chemie. Änderung d. Standardwerte für H, He, C, Mo, Er, W u. Os. G. P. Baxter, O. Hönigschmid, P. Lebeau, **237**, 388.

— v. Fluor a. d. D. v. Silicium-*4*-fluorid. E. Moles, T. Toral, **236**, 225.

— v. Neodym. Neubest. d. Analyse v. Neodym-3-chlorid. O. Hönigschmid, F. Wittner, **235**, 220.

— v. Phosphor. Neubest. d. Analyse v. $POCl_3$. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.

— v. Ruthenium. Neubest. d. Analyse v. *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid (Ru^{III}). K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.

Ausdehnungskoeffizient v. Wasser in Abhängigkeit v. d. Temp. b. versch. Drucken. G. Tammann, **235**, 49.

B

Barium. Legg., bin., m. Gold; Verb.-Bldg., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a. **236**, 12.

Bariumchromat. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolf, **236**, 57.

Bariumferrat. Mischkr. m. Bariumsulfat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Barium-*2*-Gold. Vork. i. Syst. Au–Ba, Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
***2*-Barium-*3*-Gold.** Vork. i. Syst. Au–Ba, Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Bariummanganat. Mischkristalle, anormale, m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Barium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat u. -selenat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Bariumselenat. Mischkr. m. Barium-*per*-manganat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Bariumsulfat. Mischkr. m. $LiMnO_4$, $NaMnO_4$, $KMnO_4$, NH_4MnO_4, $RbMnO_4$, $CsMnO_4$, H_3OMnO_4, $AgMnO_4$, $BaMnO_4$, $Ba(MnO_4)_2$, $BaFeO_4$. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Barium-*1*-sulfid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$; Bldg. d. Verbb. $2Ag_2S \cdot BaS$ u. $Ag_2S \cdot BaS$ u. v. Mischkristallen. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$; Bldg. d. Verbb. $Ba(Sb_2S_4)$ u. $Ba_2(Sb_2S_5)$ u. v. Mischkristallen. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
Bariumtellurat. Mischkristalle m. Barium-*per*-manganat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Bernsteinsaure Salze s. Succinate.
Beryllium-*1*-oxyd. Magnetismus, auch i. Gemisch m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_4BeO_3. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
— Sorptionsfähigkeit f. Methylalkoholdampf, auch i. Gemisch m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Wasserdampfaufnahme. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Bewässerung s. Hydratation.
Bildungswärme s. Wärmetönung d. Bldg.
Bindung d. Wassers in *5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobaltsalz-$^1/_2$-hydraten. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
Blausäure s. Cyanwasserstoffsäure.
Blei. Best., elektroanalyt., an Pb-Elektroden; Trennung v. Zink. P. S. Tutundžić, **237**, 38.
— Best. u. Trennung v. Th u. U; Analyse v. Allanit; Altersbest. v. Gesteinen. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Rk. m. Silberhalogeniden i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.
Bleichromat. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Bleichwirkung d. Suspendierung v. Tonsubstanzen i. Terpentinöl. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Blei-Hydroxylapatit s. *10*-Blei-*2-Hydroxy-6*-phosphat.
Blei-*2*-oxyd. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_4PbO_4 u. $Na_4PbO_4 \cdot Na_2O$. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Blei-*1-Hydro-1*-phosphat. Hydrolyse; Bldg. v. *10*-Blei-*2-Hydroxy-6*-phosphat oder *3*-Blei-*2*-phosphat, monokl. R. Klement, **237**, 161.
***3*-Blei-*2*-phosphat.** Darst., Modifikationen, Röntgendiagr. Bldg. b. d. Hydrolyse v. Blei-*1-Hydro-1*-phosphat. R. Klement, **237**, 161.
***10*-Blei-*2-Hydroxy-6*-phosphat.** Bldg. b. d. Hydrolyse v. Blei-*1-Hydro-1*-phosphat; Gitterstruktur, D. R. Klement, **237**, 161.
Bleisulfat. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Bor-*1*-Kalium-*4*-fluorid. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Borsäure. Leitverm., elektr., d. Lsg.; Wasserstoffionenkonz.; Komplexbldg.; Dissoziationskonst.; Konst. J. E. Thygesen, **237**, 101.

Brechungsexponent s. Brechungszahl.
Brechungszahl v. Magnesium-*1*-sulfat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*4*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
***2-n*-Butyl-phosphit.** Rk. m. Jod. Kinetik. Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.

C

***2*-Cadmium-*4*-malonat-Ion.** Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Caesium. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Legg., bin., m. Gold; Darst., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
***0,77*-Caesium-*1*-Gold.** Darst., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Caesium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
***4*-Calcium-*2*-Aluminium-*2*-Ferrit** s. *2*-Aluminium-*4*-Calcium-*2*-Ferrit.
Calcium-*2*-chlorid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. i. Syst. Calciumcyanamid–Calciumcyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Wasserstoffionenaktivität i. Lsg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Calciumcyanamid. Rk. m. Calcium-*2*-cyanid; het. Gleichgew., auch i. Ggw. v. CaF_2, $CaCl_2$ u. NaCl. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Schmelzwärme, Azotierungswärme, Umwandl.-Wärme: $Ca(CN)_2 = CaCN_2 + C$. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
Calcium-*1*-*hydroxy*-*1*-cyanid. Bldg. a. $Ca(CN)_2$ b. d. Einw. v. Wasserdampf; Röntgendiagr.; therm. Zers. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
Calcium-*2*-cyanid. Einw. v. Wasserdampf; Bldg. v. Ca(OH)CN. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Rk. m. Calciumcyanamid; het. Gleichgew., auch i. Ggw. v. CaF_2, $CaCl_2$ u. NaCl. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Rk. m. HCN; Bldg. v. $Ca(CN)_2 \cdot 2HCN$. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Schmpkt., Schmelzwärme, Azotierungswärme, Umwandl.-Wärme: $Ca(CN)_2 = CaCN_2 + C$. G. Petersen, H. H. Francke, **237**, 1.
Calcium-*2*-*Hydro*-*4*-cyanid. Bldg. a. Calcium-*2*-cyanid u. HCN; Röntgendiagr. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
Calciumferrite. Bldg. b. d. Red. v. Fe_2O_3 m. CO i. Ggw. v. CaO (5 FeO, Fe_2O_3, 2CaO; 32,5 FeO + 4,37 [2 CaO·Fe_2O_3]; 49 FeO·CaO). Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
Calcium-*1*-*meta*-ferrit. Bldg. b. d. Red. v. Fe_2O_3 m. CO i. Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
Calcium-*oxy*-*meta*-ferrit $CaO \cdot Fe_3O_4$. Bldg. b. d. Red. v. Fe_2O_3 m. CO i. Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
***2*-Calcium-*1*-*ortho*-ferrit.** Bldg. b. d. Einw. v. CO auf Fe_2O_3 i. Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
Calcium-*2*-fluorid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. i. Syst. Calciumcyanamid–Calciumcyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat. Bldg. u. Gleichgew., het., i. Syst. CaO–K_2O–P_2O_5; α- u. β-Form; Umwandl.-Punkt; Röntgendiagr.; Mischkrist. m. K_2CO_3 u. $CaCO_3$. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
Calcium-*2*-Kalium-*2*-*pyro*-phosphat. Bldg. u. Gleichgew., het., i. Syst. CaO–K_2O–P_2O_5; Röntgendiagr. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
***8*-Calcium-*2*-Kalium-*6*-phosphat.** Bldg. u. Gleichgew., het., i. Syst. CaO–K_2O–P_2O_5; Röntgendiagr.; Kristallstruktur. H. H. Franck, M. H. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.

Calcium-*1*-oxyd. Einfl. a. d. Red. v. Fe_2O_3 d. CO. Ferritbldg., Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.

***11*-Calcium-*6*-phosphat-*2*-carbonat.** Bldg.; Reindarst.; Röntgendiagr.; Kristallstruktur. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.

Calcium-*1*-sulfid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,Sb + 3\,H_2S$; Bldg. d. Verbb. $Ca(Sb_2S_4)$ u. $Ca_2(Sb_2S_5)$ u. v. Mischkristallen. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

Calorimeter z. Best. d. Lsg.-Wärmen v. Oxyden. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.

Cer-*3*-jodid. Darst. v. wasserfreiem —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

Cer-*2*-oxyd. Einfl. a. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf über Ni–C-Katalysatoren. K. M. Chakravarty, **237**, 381.

Chinaldinsäure. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

Chinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

Chinolinchlormethylat. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

Chromammine (Cr^{III}). *3*-Äthylendiamin-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

— *3*-Äthylendiamin-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.

— *3*-Äthylendiamin-Chrom-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.

— *5*-Ammin-*1*-Aquo-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

— *5*-Ammin-*1*-Aquo-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.

— *5*-Ammin-*1*-Aquo-Chrom-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.

— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

— *6*-Ammin-Chrom-*1*-bromid-*2*thionat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Chrom-*1*-chlorid-*2*thionat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235** 126.

— *6*-Ammin-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.

— *6*-Ammin-Chrom-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.

— *2*[*6*-Ammin-Chrom]-*3*-*2*thionat-*4*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Harnstoff-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

— *6*-Harnstoff-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.

— *6*-Harnstoff-Chrom-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.

— *3*-Propylendiamin-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

— *3*-Propylendiamin-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.

— *3*-Propylendiamin-Chrom-*4*-selenat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.

Chromammine (Cr^{III}). *3*-Propylendiamin-Chrom-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *2*-Pyridin-*4*-Aquo-Chrom-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *2*-Pyridin-*4*-Aquo-Chrom-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
Chrom-*4*-citrat-*6*-Harnstoff-Ion (Cr^{III}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
Chrom-*4*-citrat-*2*-Pyridin-*4*-Aquo-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
Chrom-*6*-cyanid-Ion (Cr^{III}). Gew. i. Lsg. u. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger F. Jahn, **235**, 244.
Chromeisenstein. Analyse, Rk. m. Magnesium-*1*-oxyd bzw. Magnesium-*1*-carbonat i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
Chrom-*4*-malonat-*6*-Harnstoff-Ion (Cr^{III}). Gew. i. Lsg. u. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
Chrom-*3*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Chrom-*4*-malonat-*2*-Pyridin-*4*-Aquo-Ion (Cr^{III}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
***2*-Chrom-*3*-oxyd.** Einfl., aktivierender, a. d. isothermen Abbau v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
Chrom-*2*-oxyd-*1*-Hydrat. Bldg., intermediäre, b. d. Zers., therm. v. *2*-Ammonium-*3*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
***2*-Chrom-*3*-oxyd-*1*-Hydrat.** Bldg. b. d. Zers., therm. v. Ammoniumchromaten. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
Chrom-*4*-succinat-*6*-Harnstoff-Ion (Cr^{III}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
Citrate. Komplexverbb., zweischalige, Ionengeww. d. — versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. gel. Zust. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
Cyan-*1*-chlorid. Darst., Dampfdruck, Kp., Smp., Mol.-Gew. A. Klemenc, G. Wagner, **235**, 427.
Cyansäure. Reindarst., Dampfdr. i. fl. Zust., Kp., Verdampf.-Wärme, Assoziation, Tautomerie. M. Linhard, **236**, 200.
Cyanwasserstoffsäure. Einw. a. Calcium-*2*-cyanid; Bldg. v. $Ca(CN)_2 \cdot 2\,HCN$. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.

D

Dampfdichte v. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
Dampfdruck v. Cyan-*1*-chlorid. A. Klemenc, G. Wagner, **235**, 427.
— v. fl. Cyansäure, Kp., Verdampf.-Wärme, Assoziation, Tautomerie. M. Linhard, **236**, 200.
— v. Phosphor zw. 0 u. 20° C. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
— d. Phosphors über Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. Phosphor-*5*-chlorid, festem. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— d. Sauerstoffs über CuO. Temp.-Abhängigkeit. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— d. Sauerstoffs i. System $3\,CuO : Al_2O_3$. Temp.-Abhängigkeit. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— d. Sauerstoffs i. System $3\,CuO : Cr_2O_3$. Temp.-Abhängigkeit. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— d. Sauerstoffs i. System $3\,CuO : Fe_2O_3$. R. Schenk, F. Kurzen, **235**, 97.
— d. Sauerstoffs i. System $3\,CuO : Mn_2O_3$. Temp.-Abhängigkeit. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— d. Schwefels über *2*-Niob-*3*-sulfid. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
Dehydratation s. Entwässerung.

Dehydrierung v. Ameisensäure i. Ggw. v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
Debyeogramm s. Röntgendiagramm.
Destillation, fraktionierte, v. Phosphor-*1-oxy-3*-chlorid, Reinigung z. Atomgew.-Best. v. Phosphor. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.
2-Deuterium-*1*-oxyd s. Wasser, schweres.
Deutero-Ammonium-*1*-bromid. Darst., Umwandlungspunkte, Kristallf. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Deutero-Ammonium-*1*-chlorid. Darst., Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Deutero-Ammonium-*1*-nitrat. Darst., Umwandlungspunkte. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Deutero-Ammonium-*1*-rhodanid. Darst., Umwandlungspunkt. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Deutero-*2*-Ammonium-*1*-sulfat. Darst., Umwandlungspunkt. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Dialysenmethode. Best. d. Ionengew. v. *5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobaltsalzen. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— Best. d. Ionengew. v. Bernsteinsäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— Best. d. Ionengew. v. Malonsäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— Best. d. Ionengew. v. Schwermetallcyanidkomplexen n. d. —. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
— Best. d. Ionengew. v. Schwermetallmalonaten, komplexen, n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
— Best. d. Ionengew. v. Selensäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) n. d. —. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— Best. d. Ionengew. v. Zitronensäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
Dichte v. Aluminium-*1*-Thallium-*4*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. Aluminium-*2*-Thallium-*5*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid (Ru^{III}). K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.
— v. *10*-Blei-*2-Hydroxy-6*-phosphat. R. Klement, **237**, 161.
— v. *2*-Kalium-*2*-fluorid-*2*-nitrat $K_2(N_2O_5F_2)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. *2*-Kalium-*3*-fluorid-*1*-nitrit $K_2(NOF_3)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. Kalium-*per*-rhenat-Lsgg., gesätt., zw. 10 u. 100°. H. Hölemann, W. Kleese, **237**, 172.
— v. *4*-Kalium-*1*-sulfid-*1*-sulfat ($K_2SO_4 \cdot K_2S$). J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Legg. v. Barium u. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. Legg. v. Gold u. Lanthan. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. *3*-Natrium-*1-ortho*-nitrit Na_3NO_3. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
— v. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. G. Beck, **235**, 77.
— v. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— v. Phosphor-*5*-chlorid i. geschmolz. Zust. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— v. *2*-Phosphor-*5*-oxyd, krist. u. Handelspräparate. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
— v. Silicium-*4*-fluorid; Atomgew. v. Fluor. E. Moles, T. Toral, **236**, 225.
— v. Verbb. v. Caesium u. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Dichte, scheinbare, v. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd a. Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (α- u. γ-Form) d. Kaltbearbeitung. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd n. d. Kaltbearbeitung. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.

Diffusion v. festen, nicht mischbaren Stoffen ineinander. C. Wagner, **236**, 321.
Dissoziationskonstante v. Borsäure. J. E. Thygesen, **237**, 101.
Dissoziation, thermische, v. Phosphor-*5*-chlorid. Wärmetönung u. Dissoziationsgrad. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

E

Edelmetalle. Vork. u. Best. i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen. J. Goubeau, L. Birkenbach, **236**, 37.
Eisen. Gleichgewichte, heterogene, i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Rk. m. *2*-Kupfer-*1*-oxyd i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.
Eisenammine (Fe^{II}). *6*-Ammin-eisensaures Salz v. *2*-[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Eisen-*1*-Ammonium-*2*-sulfat-*12*-Hydrat (Fe^{III}). Rk. m. Ammoniak. Spontane Krist. v. Eisenhydroxyden b. Erh., Verglimmtemp. H. W. Kohlschütter, F. Spieß, **236**, 165.
Eisen-*1*-Cadmium-*4*-carbonyl-*2*-Ammoniak. Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Eisen-*1*-Cadmium-*4*-carbonyl-*2*-Pyridin. Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
***2*-[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]** d. *6*-Ammin-Eisensäure; Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *6*-Ammin-Kobaltsäure; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *6*-Ammin-Mangansäure; Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *6*-Ammin-Nickelsäure; Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *3-o*-Phenanthrolin-Eisensäure; Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *3-o*-Phenanthrolin-Kobaltsäure; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— d. *3-o*-Phenanthrolin-Nickelsäure; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol u. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Eisenchromat, natürl. s. Chromeisenstein.
Eisenchromit (Fe^{II}). Darst., Analyse, Rk. m. Magnesium-*1*-oxyd bzw. Magnesium-*1*-carbonat i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
Eisencyanide (Fe^{II}). *2*-Eisen-*3*-Dysprosium-*1-hydroxy-12*-cyanid-*15*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Dysprosium-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*8*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Dysprosium-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*6*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Erbium-*1-hydroxy-12*-cyanid-*14*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Erbium-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Erbium-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*6*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Gadolinium-*1-hydroxy-12*-cyanid-*15*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Gadolinium-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*5*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Gadolinium-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*7*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Lanthan-*1-hydroxy-12*-cyanid-*18*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Lanthan-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.

Eisencyanide (Fe^{II}). Eisen-*1*-Lanthan-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*10*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Neodym-*1-hydroxy-12*-cyanid-*18*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Neodym-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Neodym-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*8*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Praseodym-*1-hydroxy-12*-cyanid-*15*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Praseodym-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Praseodym-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*8*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Samarium-*1-hydroxy-12*-cyanid-*15*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Samarium-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Samarium-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*6*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— *2*-Eisen-*3*-Yttrium-*1-hydroxy-12*-cyanid-*18*-Hydrat; Darst., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Yttrium-*1*-Kalium-*6*-cyanid-*8*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Yttrium-*1*-Natrium-*6*-cyanid-*5*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
Eisencyanide (Fe^{III}). Eisen-*1*-Dysprosium-*6*-cyanid-*4,5*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Dysprosium-*6*-cyanid-*4,5*-Hydrat; Löslichk., Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Erbium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Erbium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Gadolinium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Gadolinium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Lanthan-*6*-cyanid-*4,5*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Lanthan-*6*-cyanid-*4,5*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Neodym-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Neodym-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Praseodym-*6*-cyanid-*3*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Praseodym-*6*-cyanid-*3*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Samarium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Samarium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
— Eisen-*1*-Yttrium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Darst., Kristallf., Löslichk. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Eisen-*1*-Yttrium-*6*-cyanid-*4*-Hydrat; Löslichkeit; Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
α-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Goethit). Einfl. d. Kaltbearbeitung a. d. Umwandl. i. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.

γ-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Fe^{III}). Einfl. d. Kaltbearbeitung a. d. Umwandl. i. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd. Kristallisation, spontane, b. Erh., Verglimmtemp., Einfl. v. Herst. u. Vorbehandl. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Eisen-*2*-Kupfer-*4*-carbonyl-*2*-Ammoniak (Cu^{I}). Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
***2*-Eisen-*4*-malonat-Ion.** Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Eisen-*2*-Natrium-*1-hydroxy-2*-sulfat-*3*-Hydrat (Fe^{III}). Rk. m. Ammoniak. Spontane Krist. v. Eisenhydroxyden b. Erh., Verglimmtemp. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Eisen-*1*-oxyd. Bldg. b. d. Einw. v. CO auf Fe_2O_3 in Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
***2*-Eisen-*3*-oxyd.** Einfl., aktivierender, a. d. isothermen Abbau v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— als Katalysator der Ketonisierung v. Äthylalkohol im Gemisch mit ZnO G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— als Katalysator d. N_2O-Zerfalls i. Gemisch m. ZnO. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Magnetismus d. Gemisches mit BeO u. ZnO. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Red. d. CO in Ggw. von CaO. Heterogene Gleichgewichte im System Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— Sorptionsfähigkeit f. Farbstoffe, gel., auch i. Gemisch m. ZnO. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Sorptionsfähigkeit f. Methylalkoholdampf, auch i. Gemisch m. BeO bzw. ZnO. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Wasserdampfaufnahme. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. Bldg. a. Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (α- u. γ-Form) d. Kaltbearbeitung. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
γ-*2*-Eisen-*3*-oxyd. Bldg. a. γ-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Fe^{III}) d. Kaltbearbeitung unter Wasser. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
***3*-Eisen-*4*-oxyd.** Bldg. b. d. Einw. von CO auf Fe_2O_3 in Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
Eisen-*per*-oxyd. Darst., Analyse, Oxydationswrkg., Konstitution. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— Unwirksamkeit b. d. Aktivierung v. Hydro-*per*-oxyd d. Fe^{II}. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
Eisen-*3-o*-Phenanthrolin-Salz v. *2* [Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
***2*-Eisen-*3*-sulfat.** Rk. m. Ammoniak. Spontane Krist. v. Eisenhydroxyden b. Erh., Verglimmtemp. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Eisen-*1*-Zink-*4*-carbonyl-*3*-Ammoniak. Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. organ. Lsgg. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Elektroanalyse. Best. v. Blei u. Trennung v. Zink. P. S. Tutundžić, **237**, 38.
Elektrode v. Blei z. Best., elektroanalyt., v. Blei. P. S. Tutundžić, **237**, 38.
Elektrolyse v. Salzschmelzen. Gleichgew. heterog.; Theorie. P. Drossbach, **235**, 188.
— v. Phosphor-*3*-Wasserstoff i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324
— v. Wismut-*3*-Chlorid i. Schmelzfl. Darst. v. Wismut. Gleichgew., heterog. i. System Bi–$BiCl_3$. P. Drossbach, **235**, 188.
Elektronen. Ammoniakspaltung d. —, langsame. G.-M. Schwab, **236**, 296.
Elemente, chemische. Atomgewichte. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie. 8. Bericht. Änderung d. Standardwerte für H, He, C, Mo, Er, W u. Os. G. P. Baxter, O. Hönigschmid, P. Lebeau, **237**, 388.
— Isotope. Tabelle d. Häufigkeit. Atom-Kommission d. Intern. Union f. Chemie 1937, **235**, 431.
Energie d. Bldg. v. Komplexionen i. Orthosalzen. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

Entflammungstemperatur v. *10*-Silizium-*2-hydro-20*-chlorid. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
Entglasung. Unters. d. magnet. Messungen. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.
Entwässerung v. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat (Bittersalz), Bldg. v. Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat; Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat (Kieserit) u. anderer Hydrate. K. H. Ide, **235**, 305.
Erbium. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
Erden, seltene. Darst. d. wasserfreien Jodide der —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.
— Ferro- u. Ferricyanide. Darst., Kristallform, Löslichkeit. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— Löslichkeit d. Eisencyanide (Fe^{III}). Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.
Erhitzungslinien v. Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyden. Anw. zur Best. d. spontanen Krist. u. d. Verglimmtemp. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Erstarrungsdiagramm s. auch Schmelzdiagramm.
— d. Syst. $AlCl_3$–$AlBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— d. Syst. $AsBr_3$–PBr_3. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— d. Syst. $SnBr_4$–$BiBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
Erstarrungslinie i. Syst. Aluminium-*3*-chlorid u. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
Essigsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Extinktionskoeffizient v. Kobaltamminen (Co^{III}) u. anderen Kobaltikomplexen (Co^{III}) i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.

F

Farbstoffe. Sorption an ZnO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Fluor. Atomgew. a. d. D. v. Silicium-*4*-fluorid. E. Moles, T. Toral, **236**, 225.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Fluoronitrate. Bldg. b. d. Einw. v. HF auf Nitrate. G. Beck, **235**, 77.
— Nichtexistenz. E. Zintl., W. Haucke, **237**, 45.
Fluoronitrite. Bldg. b. d. Einw. v. HF auf Nitrite. G. Beck, **235**, 77.
— Nichtexistenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.
Fluorwasserstoffsäure. Einw. auf $NaNO_2$, KNO_2, KNO_3, $TlNO_3$, $KClO_3$, K_2CO_3 u. andere Verbb. Bldg. von Fluoronitriten u. -nitraten. G. Beck, **235**, 77.
Flußsäure s. Fluorwasserstoffsäure.

G

Gelatine. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Geochemie v. Thorium u. Uran. G. Kirsch, F. Hecht, **236**, 157.
Germanium-4-Wasserstoff. Rk. m. Phosphor i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
2-Germanium-6-Wasserstoff. Rk. m. Phosphor i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
Geschwindigkeit s. Reaktionsgeschwindigkeit.
Giftwirkung v. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. G. Beck, **235**, 77.
Gitterstruktur v. *10*-Blei-*2*-Hydroxy-*6*-phosphat. R. Klement, **237**, 161.
Glasbildung. Fähigkeit z. — b. Oxyden u. oxydischen Salzen. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Gleichgewicht, heterogenes, d. Absorption v. Kohlen-*1*-oxyd d. Kupfersalzlsgg., ammoniakal. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— d. Lösl. v. Ammonium-*poly*-thionaten, allein u. i. Gemischen. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
— d. Lösl. v. Kalium-*per*-rhenat zw. 10 u. 518°. H. Hölemann, W. Kleese, **237**, 172.
— d. Lösl. d. Komponenten in einer chem. Verb. G. Tammann, **236**, 306.

Gleichgewicht, heterogenes, d. Lösl. v. Natrium-*poly*-thionaten, allein u. i. Gemischen. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
— v. Phosphordampf m. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$, auch i. Ggw. v. BaS, SrS oder ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$, auch i. Ggw. v. Erdalkalisulfiden. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— v. Schwefeldampf m. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— i. Syst. $AlCl_3$–$AlBr_3$; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— i. Syst. Aluminium-*3*-chlorid u. Phosphor-*5*-chlorid. Bldg. v. $AlPCl_8$. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— i. Syst. $AsBr_3$–PBr_3; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— i. Syst. Calciumcyanamid–Calciumcyanid, auch i. Ggw. v. CaF_2, $CaCl_2$ u. NaCl. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— i. Syst. CaO–K_2O–P_2O_5. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— i. Syst. CuO–O–X_2O_3. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— i. Syst. Cu_2O–CuO–Mn_2O_3. Isothermer Abbau v. CuO : $3Mn_2O_3$. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— i. Syst. Kaliumsulfat–Kaliumsulfid. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— i. Syst. Metall–Salz. Theorie d. Schmelzfl.-Elektrolyse v. Salzen. P. Drossbach, **235**, 188.
— i. Syst. $SnBr_4$–$BiBr_3$; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— i. Syst. Wismut u. Wismut-*3*-chlorid. Theorie d. Schmelzelektrolyse v. Salzen. P. Drossbach, **235**, 188.
Glykolsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Gold. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Legg., bin., m. Barium; Verb.-Bldg., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— Legg., bin., m. Caesium; Darst., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— Legg., bin., m. Lanthan; D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— Vork. u. Best. i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen, J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
***2*-Gold-*1*-Barium.** Vork. i. Syst. Au–Ba, Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
***3*-Gold-*2*-Barium.** Vork. i. Syst. Au–Ba, Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Gold-*0,77*-Caesium. Darst., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Gold-*1*-Lanthan. D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
***3*-Gold-*1*-Lanthan.** D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

H

Helium. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
Hydratation v. Magnesium-*1*-sulfat. Bldg. v. Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat u. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat (Bittersalz). K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat (Kieserit). Bldg. v. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. *Meta*-Phosphorsäure. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
Hydratisierung, hydrothermale, v. Magnesiumsilikaten. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
Hydrierung v. Äthylen an Ag–Cu–Legg. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
Hydrolyse v. Blei-*1*-*Hydro*-*1*-phosphat; Bldg. v. *10*-Blei-*2*-*Hydroxy*-*6*-phosphat od. *3*-Blei-*2*-phosphat, monokl. R. Klement, **237**, 161.
— v. Phosphonameisensäure, $HOOC \cdot PO(OH)_2$. Kinetik. P. Nylén, **235**, 33.
— v. *10*-Silizium-*2*-*hydro*-*20*-chlorid. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.

Hydro-*per*-oxyd. Aktivierung d. Fe^{II}. Unwirksamkeit v. Eisen-*per*-oxyd als Katalysator. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— s. auch Wasserstoff-*per*-oxyd.

I

Inversion v. Rohrzucker; Beeinfl. durch Metallsalzlsgg.; Einfl. v. suspendierten Tonsubstanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Ionen. Adsorption an Salzen, schwerlöslichen; Theorie. A. Kellermann, E. Lange, **236**, 138.
Ionengewicht v. *5*-Ammin-*1*-Nitroso-*1*-Kobaltsalzen n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— v. Bernsteinsäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— v. Chromamminen (Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Citratokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— v. Chromamminen (Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Malonatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— v. Chromamminen (Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Selenatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— v. Chromamminen (Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Succinatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— v. Kobaltamminen (Co^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Citratokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— v. Kobaltamminen (Co^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Malonatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— v. Kobaltamminen (Co^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Selenatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— v. Kobaltamminen (Co^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. Succinatokomplexe. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— v. Malonsäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Co^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— v. Schwermetallcyanidkomplexen n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
— v. Schwermetallmalonaten, komplexen, n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
— v. Selensäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— v. Zitronensäurekomplexen versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
Isomorphie v. *3*-Antimon-*1*-hydroxy-*6*-oxyd $[Sb^{III}O(OH)\cdot Sb_2^{V}O_5]$ u. *2*-Tantal-*1*-Wismut-*1*-fluorid-*6*-oxyd. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
Isotope d. chem. Elemente. Tabelle d. Häufigkeit. Atom-Kommission d. Intern. Union f. Chemie 1937, **235**, 431.

J

Jod. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Rk. m. *2*-Alkyl-phosphiten. Kinetik, Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.
Jodessigsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Jodide, wasserfreie, der seltenen Erden. Darst. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

K

Kakodylsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Kaliumapatit s. *8*-Calcium-*2*-Kalium-*6*-phosphat.
***2*-Kalium-*1*-carbonat.** Einfl. a. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf über Ni–C-Katalysatoren. K. M. Chakravarty, **237**, 381.

Kaliumchlorat. Umsetz. m. HF zu K_2ClF_7. G. Beck, **235**, 77.

Kalium-*1*-chlorid. Wasserstoffionenaktivität i. Lsg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.

***2*-Kalium-*7*-fluorid-*1*-chlorid.** Bldg. a. Kaliumchlorat u. HF. Analyse. G. Beck **235**, 77.
— Zweifel a. d. Existenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.

***2*-Kalium-*2*-fluorid-*2*-nitrat $K_2(N_2O_5F_2)$.** Bldg. a. Kaliumnitrat u. HF, D., Molvol., Analyse. G. Beck, **235**, 77.
— Zweifel a. d. Existenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.

***2*-Kalium-*3*-fluorid-*1*-nitrit $K_2(NOF_3)$.** Bldg. b. d. Einw. v. HF auf KNO_2. Analyse, D., Molvol., Zers.-Temp. G. Beck, **235**, 77.
— Zweifel a. d. Existenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.

***2*-Kalium-*1*-manganat.** Magnetismus. K. A. Jensen, W. Klemm, **237**, 47.

Kalium-*per*-manganat. Mischkr. m. $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $BaSeO_4$, $BaTeO_4$, $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$, $KHSO_4$, KBF_4. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.

Kaliumnitrat. Umsetz. m. HF zu $K_2(N_2O_5F_2)$. G. Beck, **235**, 77.

Kaliumnitrit. Umsetz. m. HF zu $K_2(NOF_3)$. G. Beck, **235**, 77.

Kalium-Rhenanit s. Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat.

Kalium-*per*-rhenat. Lösl. zw. 10 u. 518°; Smpkt.; D. d. gesätt. Lsgg. zw. 10 u. 100°. H. Hölemann, W. Kleese, **237**, 172.

Kalium-*1*-rhodanid. Einw. auf Titan-*2*-chlorid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Rk. m. Titanionen (Ti^{III}, Ti^{IV}) i. Lsg. Bldg. gefärbter Verbb. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.

Kaliumsulfat. Rk. m. Kaliumsulfid i. Schmelzfl.; Gleichgeww. i. Syst. K_2SO_4–K_2S. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— Smp., Röntgendiagr., Kristallgitter. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.

***4*-Kalium-*1*-sulfid-*1*-sulfat ($K_2SO_4 \cdot K_2S$).** Gleichgew. i. Syst. K_2SO_4–K_2S. Smp., Röntgendiagr., D., Kristallgitter. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.

Kalorimeter s. Calorimeter.

Kaltbearbeitung v. α-Eisen-*1*-*oxo*-*1*-hydroxyd (Goethit). Farbänderung, Umwandl. i. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd, Röntgendiagr., D., scheinbare. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. γ-Eisen-*1*-*oxo*-*1*-hydroxyd (Fe^{III}). Farbänderung, Umwandl. i. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd, Röntgendiagr., D., scheinbare. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. Röntgendiagr., D., scheinbare, Löslichk. i. H_2SO_4. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.

Katalyse d. Ameisensäurezerfalls durch Cu, Pd u. ihre Legg. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— d. Äthylenhydrierung durch Ag, Cu u. ihre Legg. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— v. *2*-Chrom-*3*-oxyd-*1*-Hydrat a. d. Zers. v. Wasserstoffperoxyd. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
— d. Hydro-*per*-oxyd-Zers. d. Fe^{II}. Unwirksamkeit v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.

Katalyse d. Ketonisierung v. Äthylalkohol an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.
— d. Rk. zw. CO/H_2-Gemischen u. Wasserdampf durch Ni–C. Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
— d. *2*-Stickstoff-*1*-oxyd-Zerfalls an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Ketonisierung v. Äthylalkohol. Katalyse an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Kieselsäure s. auch Silizium-*2*-oxyd.
Kinetik. Hydrolyse v. Phosphonameisensäure $HOOC{\cdot}PO(OH)_2$. P. Nylén, **235**, 33.
— d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Kobalt. Rk. m. *2*-Kupfer-*1*-oxyd i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.
Kobaltammine (Co^{II}). *6*-Ammin-kobaltsaures Salz v. *2*/[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Kobaltammine (Co^{III}). *2*-Äthylendiamin-*2*-Chloro-Kobalt-*1*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *3*-Äthylendiamin-Kobalt-*3*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *2*[*3*-Äthylendiamin-Kobalt]-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *2*[*3*-Äthylendiamin-Kobalt]-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *2*[*3*-Äthylendiamin-Kobalt]-*4*-selenat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— *2*[*3*-Äthylendiamin-Kobalt]-4-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *2*-Ammin-*4*-Nitrito-Kobalt-*1*-Kalium. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *3*-Ammin-*3*-Nitro-Kobalt. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *4*-Ammin-*1*-Aquo-*1*-Bromo-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *4*-Ammin-*2*-Aquo-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *4*-Ammin-*2*-Aquo-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *4*-Ammin-*2*-Aquo-Kobalt-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Aquo-Kobalt]-*3*-sulfat-*3*-Hydrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *4*-Ammin-*1*-Carbonato-Kobalt-*1*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *4*-Ammin-*1*-Carbonato-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *4*-Ammin-*2*-Jodo-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *4*-Ammin-*1*-Oxalato-Kobalt-*1*-nitrat-*1*-Hydrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *4*-Ammin-*1*-Sulfato-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *4*-Ammin-*1*-Sulfato-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *4*-Ammin-*1*-Sulfato-Kobalt-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.

Kobaltammine (Co^{III}). *5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt-*3*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt]-*3*-*2*thionat; Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— *5*-Ammin-*1*-Carbonato-Kobalt-*1*-nitrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Kobalt-*2*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *5*-Ammin-*1*-Hydroxo-Kobalt-*2*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*2*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*2*-nitrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*4*-selenat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Kobalt-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *5*-Ammin-*1*-Nitrito-Kobalt-*2*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-*hydro*-*4*-arsenat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-oxalat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-*hydro*-*4*-phosphat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Nitroso-Kobalt]-*4*-sulfat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, H. Plessing, **235**, 110.
— *5*-Ammin-*1*-Rhodano-Kobalt-*2*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á.v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfato-Kobalt-*1*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *5*-Ammin-*1*-*Thio*-sulfato-Kobalt-*1*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *6*-Ammin-Kobalt-*1*-bromid-*2*thionat-*1*-Hydrat. H. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *6*-Ammin-Kobalt-*3*-chlorid. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— *6*-Ammin-Kobalt-*1*-chlorid-*2*thionat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *6*-Ammin-Kobalt-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.

Kobaltammine (Co^{III}). *6*-Ammin-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *6*-Ammin-Kobalt-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *2*[*6*-Ammin-Kobalt]-*3*-*2*thionat-*4*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-*4*-malonat-*18*-Hydrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-*4*-selenat-*18*-Hydrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-*4*-selenat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— *2*[*3*-Propylendiamin-Kobalt]-*4*-citrat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 126.
— *2*[*3*-Propylendiamin-Kobalt]-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
— *2*[*3*-Propylendiamin-Kobalt]-*4*-selenat-Ion. Gew. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.
— *2*[*3*-Propylendiamin-Kobalt]-*4*-succinat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
— *4*-Pyridin-*2*-Chloro-Kobalt-*1*-chlorid-*6*-Hydrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
Kobaltammine (Co^{III},Co^{IV}). *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-*1*-*hydro*-*3*-sulfat-*3*-Hydrat; Darst., Oxydationsstufe, Magnetismus, Konst. K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
— *10*-Ammin-*per*-*Oxo*-*2*-Kobalt-Ion; Konst. K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
Kobaltborat-Glas. Magnetismus, Alterung. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.
2[**Kobalt-*4*-carbonyl**] d. *3*-*o*-Phenanthrolin-Nickelsäure; Leitverm., elektr., i. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Kobalt-*3*-Kalium-*6*-cyanid (Co^{III}). Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
Kobalt-*3*-Kalium-*3*-oxalat-*6*-Hydrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
Kobalt-*3*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
***2*-Kobalt-*4*-malonat-Ion.** Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Kobalt-*3*-Natrium-*6*-nitrit. Extinktionskoeff., Lichtabsorption., Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
Kobalt-*3*-*o*-Phenanthrolin-Salz v. *2*[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Kobalt-*4*-Pyridin-*3*-chlorid-*6*-Hydrat. Extinktionskoeff., Lichtabsorption, Konst. i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
Kohlen-*1*-oxyd. Absorption d. Kupfersalzlsgg. (Cu^{I} u. Cu^{II}), ammoniakal., a. strömenden CO/Luft-Gemischen. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— Absorption d. Kupfersalzlsgg. (Cu^{I} u. Cu^{II}), ammoniakal., a. strömenden CO/N_2-Gemischen. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— Einw. a. Eisenoxyde in Ggw. v. CaO. Gleichgeww. im System Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— Rk. m. Wasserstoff über Ni–C-Katalysatoren i. Ggw. v. Wasserdampf. Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
Kohlenstoff. Abscheidung an Ni–C-Katalysatoren b. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf. Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
— Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.

2,4,6-Kollidin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Komplexbildung i. Borsäurelsgg. J. E. Thygesen, **237**, 101.
Kompressibilität v. Wasser in Abhängigkeit v. d. Temp. bei versch. Drucken. G. Tammann, **235**, 49.
Kompression, chemische, v. Barium i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. Caesium i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. Lanthan i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Konstitution v. Aluminium-Phosphor-*8*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— v. *4*-Ammin-*2*-Bromo-Rutheniumsalzen (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— v. *4*-Ammin-*2*-Bromo-Rutheniumsalzen (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.
— v. *4*-Ammin-*2*-Chloro-Rutheniumsalzen (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— v. *4*-Ammin-*2*-Chloro-Rutheniumsalzen (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— v. *2*[*4*-Ammin-*1*-Oxalato-Ruthenium]-*2*thionat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— v. *2*[*5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt]-*3*-*2*thionat (Co^{III}). K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— v. *5*-Ammin-Rutheniumsalzen (Ru^{III}). K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— v. *10*-Ammin-*2*-Oxo-*2*-Kobalt-*1*-*hydro*-*3*-sulfat-*3*-Hydrat. K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
— v. *1*-Ammonium-*x*-Ammin-*2*-Hydro-*poly*-phosphid $[(NH_4)\cdot(NH_3)_x]^+ [PH_2'\cdot P_x]$. P. Royen, **235**, 324.
— v. *1*-Ammonium-*2*-Hydro-*poly*-phosphid ($NH_4H_2P\cdot P_x$). P. Royen, **235**, 324.
— v. Borsäure. J. E. Thygesen, **237**, 101.
— v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— v. Kobaltamminen (Co^{III}) u. anderen Kobaltikomplexen (Co^{III}) i. Lsg. n. Extinktionsmessungen. A. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— v. Kupfer-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
— v. Metallcarbonylwasserstoffen u. deren Schwermetallderivaten. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— v. *12*-Phosphor-*6*-Wasserstoff. Salzcharakter. P. Royen, **235**, 324.
— v. Salzen zweibas. Carbonsäuren m. Me^{II}-Ionen. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Koordinationszahl i. Orthosalzen v. Sauerstoffsäuren. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Korngröße v. *2*-Eisen-*3*-oxyd n. Kaltbearbeitung u. Rekristallisation. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
Korrosion v. Metallscheiben (Ag, Cu, Zn), rotierenden, d. Salpetersäure. A. Urmánczy, **235**, 363.
— v. *2*-Natrium-*thio*-sulfat-Scheiben, rotierenden, durch wäss. Alkohol. A. Urmánczy, **237**, 183.
Kristallform v. *4*-Ammin-Sulfito-Rutheniumsalzen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— v. *5*-Ammin-Sulfito-Rutheniumsalzen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— v. Deutero-Ammonium-*1*-bromid (versch. Modifikationen). K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— d. Eisencyanide (Fe^{II} u. Fe^{III}) d. seltenen Erden. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*4*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. α-Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat (Bittersalz). K. H. Ide, **235**, 305.

Kristallgitter v. Aluminium-*1*-Thallium-*4*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. Aluminium-*2*-Thallium-*5*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. *3*-Antimon-*1*-hydroxy-*6*-oxyd [$Sb^{III}O(OH)\cdot Sb_2^{V}O_5$]. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
— v. *2*-Antimon-*4*-oxyd, sogen. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
— v. Kaliumsulfat. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Kaliumsulfid. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. *4*-Kalium-*1*-sulfid-*1*-sulfat ($K_2SO_4\cdot K_2S$). J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Mangan-*1*-sulfid, drei Modifikationen. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. *2*-Tantal-*1*-Wismut-*1*-fluorid-*6*-oxyd. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
Kristallisation, fraktionierte, v. Phosphor-*1-oxy-3*-chlorid. Reinigung z. Atomgew.-Best. v. Phosphor. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.
Kristallisation, spontane v. Eisenhydroxyden (Fe^{III}) b. Erh.; Temp., Einfl. v. Herst. u. Vorbehandl. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Kristallstruktur v. *8*-Calcium-*2*-Kalium-*6*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. *11*-Calcium-*6*-phosphat-*2*-carbonat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. *3*-Natrium-*1-ortho*-nitrit, Na_3NO_3. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Kugelmühle f. Vakuumbetrieb aus Glas. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Kupfer. Bldg. b. d. Disproportionierung v. *2*-Kupfer-*1*-carbonatlsgg., ammoniakal., d. Absorption v. CO. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— Katalysator d. Äthylenhydrierung. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— Katalysator d. Zerfalls v. Ameisensäuredampf. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Korrosion v. —-scheiben, rotierenden, d. Salpetersäure. A. Urmánczy, **235**, 363.
— Legg., bin., m. Ag als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— Legg., bin., m. Pd als Katalysatoren d. Ameisensäure-Zerfalls. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— Rk. m. Silberhalogeniden i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.
Kupferammine (Cu^{I}). *x*-Ammin-*2*-Kupfer-*1*-carbonat-*y*-Hydrat. Rk. m. strömendem Kohlen-*1*-oxyd. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— *x*-Ammin-*2*-Kupfer-*1*-carbonat-*y*-Hydrat. Rk. m. strömendem Kohlen-*1*-oxyd i. Ggw. v. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— *x*-Ammin-*2*-Kupfer-*1*-carbonat-*y*-Hydrat. Rk. m. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
Kupfer-*1*-carbonat. Einfl. a. d. Absorption v. Sauerstoff d. ammoniakal. Kupfersalzlsgg. (Cu^{I} u. Cu^{II}). K. Leschewski, G.-H. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— Einfl. a. d. Gleichgew. d. Absorption v. Kohlen-*1*-oxyd d. ammoniakal. Kupfersalzlsgg. (Cu^{I} u. Cu^{II}). K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— Einw., oxydierende, a. Kohlen-*1*-oxyd i. Lsg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— Einw., oxydierende, a. Kohlen-*1*-oxyd i. Lsg. i. Ggw. v. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
2-Kupfer-*1*-carbonat. Rk. m. Kohlen-*1*-oxyd, strömendem, i. ammoniakal. Lsg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— Rk. m. Kohlen-*1*-oxyd, strömendem, i. ammoniakal. Lsg. i. Ggw. v. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— Rk. m. Sauerstoff i. ammoniakal. Lsg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.

2-Kupfer-4-malonat-Ion (Cu^{II}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.

Kupfermanganite (Cu^{I}, Cu^{II}). Bldg. b. isothermen Abbau v. $3CuO : Mn_2O_3$. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

Kupfer-1-oxyd. Einfl., aktivierender, v. Fremdoxyden (Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_2O_3, Co_2O_3) a. d. isothermen Abbau v. —. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.

Kupfer-*per*-oxyd. Darst., Analyse, Oxydationsverm., Konst. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.

2-Kupfer-1-oxyd. Rk. m. Co bzw. Fe i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.

L

Lanthan. Legg., bin., m. Gold; D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

Lanthan-1-Gold. D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

Lanthan-3-Gold. D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

Lanthan-3-jodid. Darst. v. wasserfreiem —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

Legierung, binäre, v. Barium m. Gold; Verbb., intermetall., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

— v. Caesium m. Gold; Darst., D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

— v. Gold m. Lanthan; D., Mol.-Raum. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

— v. Kupfer m. Palladium als Katalysatoren d. Ameisensäure-Zerfalls; Einfl. d. Atomanordnung. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.

— v. Kupfer m. Silber als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.

Leitvermögen, elektrisches, v. Ammoniak b. — 55°. P. Royen, **235**, 324.

— v. Borsäurelsgg. J. E. Thygesen, **237**, 101.

— v. Metallcarbonylwasserstoffen u. deren Schwermetallderivaten. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.

— v. *Meta*-Phosphorsäurelsgg. Änderung d. — b. d. Umwandl. in *Ortho*-Phosphorsäure. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.

— v. Phosphor-3-Wasserstoff i. Ammoniak b. — 55°. P. Royen, **235**, 324.

— v. 12-Phosphor-6-Wasserstoff i. Ammoniak b. — 65°. P. Royen, **235**, 324.

Lenardphosphore. Systeme Sb_2S_3–Erdalkalisulfide u. Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS, Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

Lichtabsorption v. Kobaltamminen (Co^{III}) u. anderen Kobaltikomplexen (Co^{III}) i. Lsg. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.

Lithium. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

Lithium-1-chlorid. Wasserstoffionenaktivität in Lsg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.

Lithium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.

Löslichkeit v. Ammonium-*poly*-thionaten, einzeln u. i. Gemischen. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.

— v. Gasen, Fll. u. krist. Stoffen in Wasser. Einfl. der Molekülart I auf d. —. G. Tammann, **235**, 49.

— d. Eisencyanide (Fe^{II} u. Fe^{III}) d. seltenen Erden i. Wasser. W. Prandtl, S. Mohr, **236**, 243.

— d. Eisencyanide (Fe^{III}) d. Erden, seltenen. Berichtigung. W. Prandtl, S. Mohr, **237**, 160.

— v. Kalium-*per*-rhenat zw. 10 u. 518°. H. Hölemann, W. Kleese, **237**, 172.

— d. Komponenten in einer chem. Verb. G. Tammann, **236**, 306.

— v. Natrium-*poly*-thionaten, einzeln u. i. Gemischen. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.

— v. Wasserglas i. Wasser; Einfl. v. Temp., Druck u. Konz.; Viskosität d. Lsg. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.

Löslichkeitslinie f. d. Komponenten i. einer chem. Verb. G. Tammann, **236**, 306.

Lösungsgeschwindigkeit v. Wasserglas i. Wasser; Einfl. d. Konz. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.
Lösungswärme s. Wärmetönung d. Lsg.
***2,6*-Lutidin.** Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

M

Magnesium-*1*-carbonat. Rk. m. Chromeisenstein i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
— Rk. m. Eisenchromit (Fe^{II}) i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
2-Magnesium-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Magnesium-*1*-oxyd. Rk. m. Chromeisenstein i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
— Rk. m. Eisenchromit (Fe^{II}) i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
— Rk., hydrothermale, m. Silizium-*2*-oxyd. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Magnesium-*meta*-silikat. Hydratisierung, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
2-Magnesium-*1-ortho*-silikat. Hydratisierung, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
Magnesium-*1*-sulfat. Darst., Brechungszahl, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat. Bldg. b. d. Entwässerung v. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Darst., Brechungszahl, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
Magnesium-*1*-sulfat-*4*-Hydrat. Bldg. b. d. Entwässerung v. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Darst., Kristallform, Brechungszahl, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat. Bldg. b. d. Entwässerung v. Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Bldg. b. d. Hydratation v. Magnesium-*1*-sulfat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Darst., Kristallform, Brechungszahl, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. Bldg. b. d. Hydratation v. Magnesium-*1*-sulfat u. Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat (Kieserit). K. H. Ide, **235**, 305.
α-Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat. Darst., Kristallform, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
Magnetismus v. *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-bromid-$^1/_2$-Hydrat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.
— v. *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-bromid-*1*-Hydrat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— v. *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-chlorid-$^3/_4$-Hydrat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— v. *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-chlorid-*1*-Hydrat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— v. *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1-hydro*-sulfat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— v. *2*[*4*-Ammin-*1*-Oxalato-Ruthenium]-*2*thionat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— v. *2*[*5*-Ammin-*1*-Aquo-Kobalt]-*3*-*2*thionat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— v. *5*-Ammin-*1*-Hydroxy-Ruthenium-*2*thionat (Ru^{III}). K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— v. *10*-Ammin-*2*-Oxo-*2*-Kobalt-*1-hydro*-*3*-sulfat-*3*-Hydrat (Co^{III}, Co^{IV}). K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
— v. BeO/Fe_2O_3- u. ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.

Magnetismus v. Gläsern. Alterungsvorg. G. F. Hüttig, E. Strotzen, **236**, 107.
— v. 2-Kalium-*1*-manganat. K. A. Jensen, W. Klemm, **237**, 47.
— v. Legg., bin., v. Kupfer u. Palladium; Einfl. d. Überstrukturen. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— v. Mangan-*1*-sulfid, drei Modifikationen. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. Ruthenamminen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
Malonate s. Malonsäure.
Malonsäure. Komplexverbb., einschalige, Ionengeww. d. — m. Schwermetallen i. gel. Zust. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
— Komplexverbb., zweischalige, Ionengeww. d. — versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. gel. Zust. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 120.
Mangan. Best., spektralanalyt., i. Lsg.; Einfl. v. NH_4Cl. P. Jolibois, **236**, 121.
Manganammine (Mn^{II}). *6*-Ammin-mangansaures Salz v. *2*[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Darst., Konst. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Mangan-*2*-chlorid. Wasserstoffionenaktivität i. Lsg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Mangan-*6*-cyanid-*6*-Hydrat-Ion (Mn^{II}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
Mangan-*6*-cyanid-Ion (Mn^{III}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
Mangan-*3*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
***2*-Mangan-*4*-malonat-Ion.** Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
***2*-Mangan-*3*-oxyd.** Einfl., aktivierender, a. d. isothermen Abbau v. Kupfer-*1*-oxyd. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
Mangan-*1*-sulfid. Drei Modifikationen. Darst., Analyse, Röntgendiagr., Kristallgitter, magnet. Verh. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
Mangan-*1*-sulfid, grün, kubisch. Darst., Analyse, Röntgendiagr., Kristallgitter, magnet. Verh. Umwandl. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
Mangan-*1*-sulfid, rot, hexagonal. Darst., Analyse, Röntgendiagr., Kristallgitter, magnet. Verh. Umwandl. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
Mangan-*1*-sulfid, rot, kubisch. Darst., Analyse, Röntgendiagr., Kristallgitter, magnet. Verh. Umwandl. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
Maßanalyse. Jodometrie v. *Poly*-sulfid-Schwefel n. d. Red. m. Natriumamalgam. K. Wintersberger, **236**, 369.
Massenspektrograph. Best. v. Atomgewichten. J. Mattauch, **236**, 209.
Meerwasser. Gehalt an den in geringer Konz. vorkommenden Elementen. H. Wattenberg, **236**, 339.
Metalle. Darst. d. Elektrolyse v. Salzen i. Schmelzfl. Theorie. P. Drossbach, **235**, 188.
Metallsalzlösungen. Wasserstoffionenaktivität; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Methan. Adsorption an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.
— Bldg. b. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf über Ni–C-Katalysatoren; Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
Methylalkohol. Sorption an BeO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Sorption an ZnO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
2-Methylchinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel H. Poetsch, **235**, 254.
8-Methylchinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
2-Methyl-phosphit. Rk. m. Jod. Kinetik. Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.

Minerale. Allanit; Best. u. Trennung v. Pb, Th u. U. Geolog. Altersbest. v. Gesteinen. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Allanit, Herst. v. künstl. —. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Anhydritknotenschiefer. Gehalt an Gold u. Platinmetallen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
— Bittersalz. Bldg. b. d. Hydratation v. Magnesium-*1*-sulfat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Bittersalz. Darst., Entwässerung, Kristallform, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
— Bronzit, Hydratisierung, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Chromeisenstein. Analyse. Rk. m. Magnesium-*1*-oxyd bzw. Magnesium-*1*-carbonat i. fest. Zust. b. höheren Tempp. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 149.
— Enstatit, Hydratisierung, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Feldspat, rubidiumhalt.; Altersbest., geolog., a. d. radioakt. Zerf. d. Rb., O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— Forsterit, Hydratisierung, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Glimmer, rubidiumreich.; Altersbest., geolog., a. d. radioakt. Zerf. d. Rb. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— Kalisalze. Gehalt an Gold u. Platinmetallen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
— Kieserit. Hydratation, Darst., Brechungszahl, Röntgendiagr. K. H. Ide, **235**, 305.
— Kieserit. Nichtbldg. b. d. Hydratation v. Magnesium-*1*-sulfat. K. H. Ide, **235**, 305.
— Lepidolith, rubidiumhalt.; Altersbest., geolog., a. d. radioakt. Zerf. d. Rb. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— Olivin, Hydratisierung, hydrothermale, Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Pyrit. Gehalt an Gold u. Platinmetallen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
— Pyromorphit. Gitterstruktur. R. Klement, **237**, 161.
— Salztone. Gehalt an Gold u. Platinmetallen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
— Serpentin, Synthese, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Talk, Synthese, hydrothermale. Röntgendiagr. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Zechsteinkalk. Gehalt an Gold u. Platinmetallen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
Mischkristalle zw. Bariumchromat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumselenat u. Barium-*per*-manganat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumselenat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Ammonium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Bariumferrat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Barium-*per*-manganat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Caesium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Kalium-*per*-manganat; Bldg. a. Lsg., Einfl. d. Konz. u. d. Temp. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Lithium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.

Mischkristalle zw. Bariumsulfat u. *Per*-Mangansäure. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Natrium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bariumsulfat u. Rubidium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— v. Bariumsulfat m. Silber-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— v. Barium-*1*-sulfid m. *2*-Antimon-*3*-sulfid; Lenardphosphore. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— v. Barium-*1*-sulfid m. *2*-Silber-*1*-sulfid. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— zw. Bariumtellurat u. Barium-*per*-manganat; Röntgendiagr., Zers. d. HCl. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bleichromat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bleisulfat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Bor-*1*-Kalium-*4*-fluorid u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— v. α-Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat m. K_2CO_3 u. $CaCO_3$. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. Calcium-*1*-sulfid m. *2*-Antimon-*3*-sulfid; Lenardphosphore. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— zw. Kalium-*1*-*Hydro*-*1*-sulfat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— v. Kaliumsulfat m. Kaliumsulfid; Abscheid. a. d. Schmelze. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Kupfer u. Palladium als Katalysatoren d. Ameisensäure-Zerfalls; Einfl. d. Atomanordnung. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— v. Niob-*1*-sulfid m. Niob. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— v. *2*-Niob-*3*-sulfid m. Schwefel. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— zw. Strontiumchromat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— zw. Strontiumsulfat u. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
— v. Strontium-*1*-sulfid m. *2*-Antimon-*3*-sulfid; Lenardphosphore. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— v. Strontium-*1*-sulfid m. *2*-Silber-*1*-sulfid. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— i. Syst. Cu_2O–CuO–Mn_2O_3. Bldg. b. isothermen Abbau v. 3 CuO : Mn_2O_3. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— zw. Verbb., chem., u. ihren Komponenten. G. Tammann, **236**, 306.
— v. Zink-*1*-sulfid m. *2*-Silber-*1*-sulfid. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

Mischkristalle, anormale, zw. Bariumsulfat u. Bariummanganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.

Mischungslücke i. System Metall–Salz. Einfl. a. d. Elektrolyse v. Salzen i. Schmelzfl. P. Drossbach, **235**, 188.
— i. System Wismut u. Wismut-*3*-chlorid. Theorie d. Elektrolyse i. Schmelzfl. P. Drossbach, **235**, 188.

Molargewicht v. Cyan-*1*-chlorid. A. Klemenc, G. Wagner, **235**, 427.
— v. *10*-Silizium-*2*-*hydro*-*20*-chlorid. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.

Molarraum v. Legg. v. Barium u. Gold. W. Biltz, F. Weibke, **236**, 12.
— v. Legg. v. Gold u. Lanthan. W. Biltz, F. Weibke u. a. **236**, 12.
— v. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— v. Verbb. v. Caesium u. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.

Molekelgewicht s. Molargewicht.

Molvolumen s. auch Molarraum.
— v. *2*-Kalium-*2*-fluorid-*2*-nitrat $K_2(N_2O_5F_2)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. *2*-Kalium-*3*-fluorid-*1*-nitrit $K_2(NOF_3)$. G. Beck, **235**, 77.
— v. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. G. Beck, **235**, 77.
Molybdän. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

N

β-**Naphthochinolin.** Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Natrium-*1*-acetat. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höh. Temp.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
5-**Natrium-*1-ortho*-aluminat Na_5AlO_4.** Bldg. a. Na_2O u. Al_2O_3 d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natrium-*1-meta*-antimonat. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höheren Temp.; Bldg. v. Na_3SbO_4 u. alkalireicheren Verbb. E. Zintl., W. Morawietz, **236**, 372.
3-**Natrium-*1-ortho*-antimonat.** Bldg. a. Na_2O u. $NaSbO_3$ b. höherer Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
3-**Natrium-*1-ortho*-argentit Na_3AgO_2.** Bldg. a. Na_2O u. Ag_2O d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
4-**Natrium-*2-pyro*-arsenat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Bldg. alkalireicher Verbb. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
4-**Natrium-*1-ortho*-beryllat Na_4BeO_3.** Bldg. a. Na_2O u. BeO d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
2-**Natrium-*4*-borat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_3BO_3. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
3-**Natrium-*1-ortho*-borat Na_3BO_3.** Bldg. a. Na_2O u. $Na_2B_4O_7$ d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natriumborat-Glas. Magnetismus, Alterung. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.
2-**Natrium-*1*-carbonat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natrium-*1-per*-chlorat. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Zers. unter Bldg. v. NaCl u. Na_2O_2. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natriumchlorid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. i. System Calciumcyanamid–Calciumcyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
Natriumfluorid. Röntgenogramm. Vergl. m. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. G. Beck, **235**, 77.
Natrium-*1*-formiat. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höh. Temp.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natrium-*1*-hydroxyd. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höh. Temp.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
5-**Natrium-*1-ortho-per*-jodat Na_5JO_6.** Bldg. a. Na_2O bzw. NaOH u. $NaJO_4$ b. höherer Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natrium-*1-per*-jodat. Rk. m. Na_2O bzw. NaOH b. höherer Temp.; Bldg. v. Na_5JO_6. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natriumjodid. Rk. m. AgCl i. fest. Zust.; Schema d. dopp. Umsetz. C. Wagner, **236**, 321.
Natrium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Natrium-*1-meta*-nitrat. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_3NO_4. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
3-**Natrium-*1-ortho*-nitrat Na_3NO_4.** Bldg. a. Na_2O u. $NaNO_3$ d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
3-**Natrium-*1-ortho*-nitrit Na_3NO_3.** Bldg. a. Na_2O u. $NaNO_2$ b. höheren Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse; Kristallstruktur, D. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

Natrium-*1*-*meta*-nitrit. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Bldg. v. Na_3NO_3. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natriumnitrit. Umsetz. m. HF zu Na_3NF_6. G. Beck, **235**, 77.
***2*-Natrium-*1*-oxyd.** Rk. m. Salzen einf. Sauerstoffsäuren u. Oxyden b. höherer Temp.; Bldg. v. Orthosalzen. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***3*-Natrium-*1*-*ortho*-phosphat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; keine Verb.-Bldg. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***5*-Natrium-*3*-phosphat $Na_5P_3O_{10}$.** Bldg. a. d. Schmelze. Röntgendiagr. K. R. Andress, K. Wüst, **237**, 113.
***6*-Natrium-*4*-phosphat $Na_6P_4O_{10}$.** Nichtexistenz. K. R. Andress, K. Wüst, **237**, 113.
Natrium-*poly*-phosphate. Bldg. i. d. Schmelze. K. R. Andress, K. Wüst, **237**, 113.
***4*-Natrium-*1*-*ortho*-plumbat Na_4PbO_4.** Bldg. a. Na_2O u. PbO_2 d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***6*-Natrium-*1*-*oxy*-*1*-plumbat $Na_4PbO_4 \cdot Na_2O$.** Bldg. a. Na_2O u. PbO_2 d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natrium-Quecksilber. Reduktion v. *Poly*-sulfid-Schwefel zur Analyse. K. Wintersberger, **236**, 369.
***2*-Natrium-*1*-selenat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Bldg. v. $Na_2SeO_4 \cdot {}^1/_2Na_2O$. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***3*-Natrium-${}^1/_2$-*oxy*-*1*-selenat $Na_2SeO_4 \cdot {}^1/_2Na_2O$.** Bldg. a. Na_2O u. Na_2SeO_4 b. höherer Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Natriumsilikat. Auflsg. i. Wasser; Einfl. v. Temp., Druck u. Konz.; Viskosität d. Lsg. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.
***2*-Natrium-*2*-silikat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_4SiO_4 u. $Na_6Si_2O_7$. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***4*-Natrium-*1*-*ortho*-silikat Na_4SiO_4.** Bldg. a. Na_2O u. SiO_2 bzw. $Na_2Si_2O_5$ d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***6*-Natrium-*2*-*pyro*-silikat $Na_6Si_2O_7$.** Bldg. a. Na_2O u. SiO_2 bzw. $Na_2Si_2O_5$ d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***4*-Natrium-*1*-*ortho*-stannat Na_4SnO_4.** Bldg. a. Na_2O u. SnO_2 d. Rk. i. fest. Zust.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid.** Bldg. a. $NaNO_2$ u. HF. D., Molvol., Röntgenogramm, Analyse, Giftwrkg. G. Beck, **235**, 77.
— Nachweis d. Nichtexistenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.
***2*-Natrium-*1*-sulfat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Bldg. v. $Na_2SO_4 \cdot {}^1/_2Na_2O$. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***3*-Natrium-${}^1/_2$-*oxy*-*1*-sulfat $Na_2SO_4 \cdot {}^1/_2Na_2O$.** Bldg. a. Na_2O u. Na_2SO_4 b. höherer Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***2*-Natrium-*thio*-sulfat.** Best. d. Korrosion einer rotierenden Scheibe durch wäßr. Alkohol. A. Urmánczy, **237**, 183.
Natrium-*poly*-sulfid. Best., jodometr., d. *Poly*-sulfid-Schwefels n. d. Red. m. Natriumamalgam. K. Wintersberger, **236**, 369.
***2*-Natrium-*1*-tellurat.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd b. höherer Temp.; Bldg. v. Na_6TeO_6. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***6*-Natrium-*1*-*ortho*-tellurat Na_6TeO_6.** Bldg. a. Na_2O u. Na_2TeO_4 b. höherer Temp.; Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***2*-Natrium-*3*thionat.** Darst., Lösl., allein u. i. Gemisch m. $Na_2S_4O_6$ od. $Na_2S_5O_6$. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
***2*-Natrium-*4*thionat.** Darst., Lösl., allein u. i. Gemisch m. $Na_2S_3O_6$ u. $Na_2S_5O_6$. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
***2*-Natrium-*5*thionat.** Darst., Lösl., allein u. i. Gemisch m. $Na_2S_3O_6$ u. $Na_2S_4O_6$. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
Neodym. Atomgew., Neubest. d. Analyse v. Neodym-*3*-chlorid. O. Hönigschmid, F. Wittner, **235**, 220.
Neodym-*3*-chlorid. Reindarst., Analyse z. Atomgew.-Best. v. Neodym. O. Hönigschmid, F. Wittner, **235**, 220.
Neodym-*3*-jodid. Darst. v. wasserfreiem —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

Neodym-3-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Nickel. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Legg., bin., m. Zinn; Behandl. m. P-Dampf z. Herst. v. NiP_3. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
Nickelammine (Ni^{III}). *6*-Ammin-nickelsaures Salz v. *2*[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Nickel-Kohlenstoff-Katalysatoren. Einfl. auf d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf. Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
2-Nickel-4-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Nickel-3-o-Phenanthrolin-Salz v. *2*[Eisen-*4*-carbonyl-*1*-hydrid]; Darst., Konst., Leitverm., elektr., i. Methanol u. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
— v. *2*[Kobalt-*4*-carbonyl]; Leitverm., elektr., i. Azeton. W. Hieber, E. Fack, **236**, 83.
Nickel-1-phosphid. Nichtexistenz i. Gleichgew. m. P-Dampf. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
Nickel-2-phosphid. Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Bldg.-Wärme, D. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
Nickel-3-phosphid. Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., Bldg.-Wärme, D. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
2-Nickel-1-phosphid. Darst., Röntgendiagr., D. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
2-Nickel-3-phosphid. Nichtexistenz i. Gleichgew. m. P-Dampf. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
3-Nickel-2-phosphid. Nichtexistenz i. Gleichgew. m. P-Dampf. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
6-Nickel-5-phosphid. Darst., Abbau, Röntgendiagr., Dampfdruck, Bldg.-Wärme, D. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
Niob-1-sulfid. Darst., Röntgendiagr., D., Mischkrist. m. Niob. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
2-Niob-3-sulfid. Darst., Abbau, Dampfdruck, Röntgendiagr., D., Mischkrist. m. Schwefel. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
Nitrat. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Nitrit. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

O

Oberflächenspannung v. Salzsäure, Erniedrigung d. organ. Basen. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Organische Basen. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Orthosalze v. Sauerstoffsäuren; Darst., Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Osmium. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
Oxydation v. Kohlen-*1*-oxyd d. Kupfersalze (Cu^{II}) i. ammoniakal. Lsg. H. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— v. Kohlen-*1*-oxyd d. Kupfersalze (Cu^{II}) i. ammoniakal. Lsg. i. Ggw. v. Sauerstoff. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— v. Titan-*3*-chloridlsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Oxydationsstufe v. *10*-Ammin-*per-Oxo-2*-Kobalt-*1-hydro-3*-sulfat-*3*-Hydrat (Co^{III}, Co^{IV}). K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
Oxydationsvermögen v. Kupfer-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
Oxydationswirkung v. Eisen-*per*-oxyd. H. Wieland, E. Stein, **236**, 361.
2-Oxychinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
8-Oxychinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

4-Oxypyridin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

P

Palladium. Katalysator d. Zerfalls v. Ameisensäuredampf. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— Legg., bin., m. Cu als Katalysatoren d. Ameisensäure-Zerfalls. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
9-Phenylacridin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Phosphide v. Nickel; Darst., Tensionsanalyse, Bldg.-Wärme, D., Molvol., Röntgendiagr. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. Übergangselementen; Übersicht. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
***2-Hydro*-phosphat-Ion.** Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Phosphonameisensäure $HOOC \cdot PO(OH)_2$. Kinetik d. Hydrolyse. P. Nylén, **235**, 33.
Phosphor. Analyse. Jodometr. Best. kleiner Mengen. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
— Atomgew., Neubest. d. Analyse v. $POCl_3$. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.
— Dampfdruck zw. 0 u. 20° C. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Rk. m. Germanium-*4*-Wasserstoff i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
— Rk. m. *2*-Germanium-*6*-Wasserstoff i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
— Rk. m. Phosphor-*3*-Wasserstoff i. Ammoniak. Bldg. v. *1*-Ammonium-*2*-Hydro-*poly*-phosphid. P. Royen, **235**, 324.
— Rk. m. Schwefelwasserstoff i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
— Sublimationswärme b. Zimmertemp. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
Phosphor (Lenardphosphor). Systeme Sb_2S_3-Erdalkalisulfide u. Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS, Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
Phosphor-*3*-bromid. Erstarrung, glasige, v. Schmelzen m. $AlBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— Erstarrungsdiagr. m. $AsBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
Phosphor-*1-oxy-3*-chlorid. Reindarst., Analyse z. Atomgew.-Best. v. Phosphor. O. Hönigschmid, W. Menn, **235**, 129.
Phosphor-*5*-chlorid. Rk. m. Aluminium-*3*-chlorid i. Schmelzfl. Gleichgeww. i. Syst. $PCl_5/AlCl_3$. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— Dampfdruck, Dampfd., Smp., D. i. geschm. Zust., Subl.-Temp., Subl.-Wärme, Dissoziationswärme, Dissoziationsgrad. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
Phosphor-*3*-hydrid. Elektrolyse i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.
— Leitvermögen, elektr., i. Ammoniak b. —55°. P. Royen, **235**, 324.
***12*-Phosphor-*6*-hydrid.** Konst., Leitverm., elektr. i. Ammoniak b. —65°. P. Royen, **235**, 324.
— Bldg. b. d. Einw. v. HCl auf Nickel-Zinnphosphid. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
2-Phosphor-*5*-oxyd, amorphes. Umsetz. m. Wasser zu *Meta*-Phosphorsäure. Darst., D., Röntgendiagramm. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
2-Phosphor-*5*-oxyd, kristallisiertes. Umsetz. m. Wasser zu *Meta*-Phosphorsäure. Darst., D., Röntgendiagramm. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
Phosphorsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
***Meta*-Phosphorsäure.** Darst. a. *2*-Phosphor-*5*-oxyd, krist. u. amorph, u. Wasser. Leitverm., elektr.; Umwandl. in Ortho–Phosphorsäure. Wasserstoffionenexponent. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
***Ortho*-Phosphorsäure.** Umwandl. v. Meta-Phosphorsäure in —. Leitverm., elektr., Wasserstoffionenexponent. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
***Pyro*-Phosphorsäure.** Bldg., intermediäre, b. d. Umwandl. v. *Meta*-Phosphorsäurelsgg. in Ortho-Phosphorsäure. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
Phosphorwasserstoff, amorpher, Darst. a. *1*-Ammonium-*2*-Hydro-*poly*-phosphid ($NH_4H_2P \cdot P$). P_X. Royen, **235**, 324.
Phosphorwasserstoff s. auch Phosphorhydrid.

2-Picolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
3-Picolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Piperidin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Platinmetalle. Vork. u. Best. i. Kalisalzen, Löserückständen, Salztonen u. Gesteinen. J. Goubeau, L. Birckenbach, **236**, 37.
Polarisationsmikroskop. Anwend. z. Best. d. Umwandlungspunkte v. Ammonsalzen u. Deutero-Ammonsalzen. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Potential, galvanisches d. Zers. v. Bleisalzlsgg. an Bleielektroden. P. S. Tutundžić, **237**, 38.
Praseodym-3-jodid. Darst. v. wasserfreiem — . W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.
Praseodym-3-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Propan. Adsorption an Siloxen, Monobromsiloxen u. Tribromsiloxen. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.
Propionsäure. Einfl. a. d. Rk. zw. 2-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
2-iso-Propyl-phosphit. Rk. m. Jod. Kinetik, Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.
2-n-Propyl-phosphit. Rk. m. Jod. Kinetik, Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.
Pyridin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

R

Radioaktive Ionen. Adsorption an schwerlösl. Salzen; Theorie. A. Kellermann, E. Lange, **236**, 138.
Radioaktivität. Bldg. v. Strontium 87 a. Rubidium 87. Geolog. Altersbest. v. Mineralen u. Gesteinen. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
— v. Rubidium 87 i. Mineralen u. Gesteinen. Geolog. Altersbest., Zerfallskonstante. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
Radium. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Raumerfüllung d. P in Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. S in Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
Raumschwindung v. Barium i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. Caesium i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
— v. Lanthan i. Verb. m. Gold. W. Biltz, F. Weibke u. a., **236**, 12.
Reaktion, chemische, zw. 2-Alkyl-phosphiten u. Jod. Säure- u. Basenkatalyse. P. Nylén, **235**, 161.
— zw. Aluminium-3-chlorid u. Phosphor-5-chlorid i. Schmelzfl. Bldg. v. $AlPCl_8$. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— v. Calcium-2-cyanid m. HCN; Bldg. v. $Ca(CN)_2 \cdot 2HCN$. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— zw. Calcium-2-cyanid u. Wasserdampf. Bldg. v. Ca(OH)CN. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— zw. CO/H_2-Gemischen u. Wasserdampf. Katalyse durch Ni–C u. Metallsalze. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
— zw. festen Stoffen; $AgCl + NaJ = AgJ + NaCl$, Schema d. doppelten Umsetzg. C. Wagner, **236**, 321.
— zw. festen Stoffen b. höheren Tempp. Umsetz. zw. Eisenchromit (Fe^{II}) u. Magnesium-1-oxyd bzw. Magnesium-1-carbonat. J. A. Hedvall, V. Ny, **235**, 148.
— zw. festen Stoffen b. höheren Tempp. Umsetz. zw. $SrCO_3$ u. Al_2O_3. Bldg. v. $SrO \cdot Al_2O_3$ u. $3SrO \cdot Al_2O_3$. Röntgendiagramme. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— zw. festen Stoffen; Mechanismus v. doppelten Umsetzungen. C. Wagner, **236**, 321.

Reaktion, chemische, zw. festen Stoffen; Umsetz. v. Cu_2O m. Co bzw. Fe. C. Wagner, **236**, 321.
— zw. festen Stoffen; Umsetz. d. Silberhalogenide m. Cu bzw. Pb. C. Wagner, **236**, 321.
— zw. Kaliumsulfid u. Kaliumsulfat. Gleichgew., heterog., Bldg. v. $K_2SO_4 \cdot K_2S$. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— zw. Kohlen-*1*-oxyd u. ammoniakal. Kupfersalzlsgg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 369.
— zw. Kohlen-*1*-oxyd-/Luft-Gemischen u. ammoniakal. Kupfersalzlsgg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— v. *2*-Natrium-*1*-oxyd m. Salzen einf. Sauerstoffsäuren u. Oxyden b. höherer Temp.; Bldg. v. Orthosalzen. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
— zw. Salpetersäure u. rotierenden Metallscheiben (Ag, Cu, Zn). A. Urmánczy, **235**, 363.
— zw. Sauerstoff u. ammoniakal. Kupfersalzlsgg. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.
— zw. *4*(Schwefel-*1*-Stickstoff) i. CCl_4 u. SO_2; Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
— v. Silizium-*4*-chlorid m. Wasserstoff. Bldg. v. $Si_{10}Cl_{20}H_2$. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
— zw. *3*(Stickstoff-*1*-Schwefel-*1*-chlorid) u. SO_2; Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
Reaktionsgeschwindigkeit d. Äthylenhydrierung an Ag, Cu u. ihren Legg. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. Katalyse d. Säuren u. Basen. P. Nylén, **235**, 161.
— d. Ameisensäure-Zerfalls an Cu, Pd u. ihren Legg.; Einfl. d. Atomanordnung. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— b. d. Einw. v. Salpetersäure auf rotierende Metallscheiben (Ag, Cu, Zn). Einfl. d. Rotationsgeschwindigkeit. A. Urmánczy, **235**, 363.
— b. d. Umsetzung, doppelten, zw. festen Stoffen; Berechnung a. d. Bldg.-Geschwindigkeiten d. beteiligten Verbb. C. Wagner, **236**, 321.
— b. d. Umsetzung, doppelten, zw. festen Stoffen; Berechnung aus Potentialen, galvan., u. Leitvermögen, elektr. C. Wagner, **236**, 321.
Reaktion, hydrothermale. Bldg. v. Magnesium-*hydro*-silikaten. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
Reaktionsmechanismus b. Umsetzungen, doppelten, zw. festen Stoffen. C. Wagner, **236**, 321.
Reduktion v. *10*-Ammin-*per-Oxo-2*-Kobalt-Salzen (Co^{III}, Co^{IV}) durch As_2O_3. K. Gleu, K. Rehm, **237**, 79.
— v. Eisenoxyden mit CO in Ggw. v. CaO. Gleichgewichte im System Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— v. Kalium-*1*-rhodanid d. Titan-*2*-chloridlsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— v. Ruthenamminen (Ru^{III}) d. Natrium-*hydro*-sulfit zu Ruthenamminen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— v. Silber-*per*-manganatlsg. durch H_2 ($AgMnO_2$ u. $AgMnO_{2,5} \cdot 0{,}5H_2O$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— v. Silber-*per*-manganatlsg. durch H_2O_2 ($AgMnO_{2,33}$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— v. *Poly*-sulfid-Schwefel d. Natriumamalgam z. Analyse. K. Wintersberger, **236**, 369.
Rekristallisation v. *2*-Eisen-*3*-oxyd nach Kaltbearbeitung. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
Rhenium. Wertigkeit des Re in Rhenium-Kalium-*oxy*-chlorid (Re^{V}). H. Hölemann, **235**, 1.
— Wertigkeit in Rhodanverbb. H. Hölemann, **235**, 1.
Rhenium-Kalium-*oxy*-chlorid (Re^{V}). Darst. u. Eigenschaften. Analyse. Wertigkeit des Re. H. Hölemann, **235**, 1.

Rheniumrhodanid. Darst. u. Eigenschaften farbiger Rhodanverbb. des Re. H. Hölemann, **235**, 1.
— Schwerlösliche Metallverbb. mit Tl, Cu^{I}, Cu^{II}, Ag, Hg^{II}. Darst. u. Eigenschaften. H. Hölemann, **235**, 1.
Röntgenanalyse. Anwendg. z. Nachweis v. Orthosalzen v. Sauerstoffsäuren. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Röntgendiagramm v. Aluminium-*1*-Thallium-*4*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. Aluminium-*2*-Thallium-*5*-fluorid. C. Brosset, **235**, 139.
— v. *2*-Antimon-*4*-oxyd, sogen. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
— v. *3*-Antimon-*1-hydroxy-6*-oxyd $[Sb^{III}O(OH)\cdot Sb_2^{V}O_5]$. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
— v. *3*-Blei-*2*-phosphat, monokl. u. rhomb. R. Klement, **237**, 161.
— v. *10*-Blei-*2-Hydroxy-6*-phosphat. R. Klement, **237**, 161.
— v. Bronzit. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. Calcium-*1-hydroxy-1*-cyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— v. Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. Calcium-*2*-Kalium-*2-pyro*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. *8*-Calcium-*2*-Kalium-*6*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. *11*-Calcium-*6*-phosphat-*2*-carbonat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. α-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Goethit) n. d. Kaltbearbeitung. Umwandl. i. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. γ-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Fe^{III}) n. d. Kaltbearbeitung. Umwandl. i. *2*-Eisen-*3*-oxyd (α- u. γ-Form). A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd n. d. Kaltbearbeitung. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. Enstatit. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. Kaliumsulfat. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Kaliumsulfid. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. *4*-Kalium-*1*-sulfid-*1*-sulfat ($K_2SO_4\cdot K_2S$). J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Legg., bin., v. Kupfer u. Palladium; Überstrukturen. G. Rienäcker, G. Wessing, G. Trautmann, **236**, 252.
— v. Magnesium-*meta*-silikat. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. *2*-Magnesium-*ortho*-silikat. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. Magnesium-*1*-sulfat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*1*-Hydrat (Kieserit). K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*4*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Magnesium-*1*-sulfat-*6*-Hydrat. K. H. Ide, **235**, 305.
— v. α-Magnesium-*1*-sulfat-*7*-Hydrat (Bittersalz). K. H. Ide, **235**, 305.
— v. Mangan-*1*-sulfid, drei Modifikationen. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. Metallverbb. des Re-Rhodanids m. Tl, Cu^{I}, Cu^{II}, Ag, Hg^{II}. H. Hölemann, **235**, 1.
— v. *3*-Natrium-*1*-Stickstoff-*6*-fluorid. Vergl. m. Natriumfluorid. G. Beck, **235**, 77.
— v. *5*-Natrium-*3*-phosphat, $Na_5P_3O_{10}$. K. R. Andress, K. Wüst, **237**, 113.
— v. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— v. Niobsulfiden. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
— v. Olivin. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. *2*-Phosphor-*5*-oxyd, krist. u. amorph. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
— v. Rhenium-Kalium-*oxy*-chlorid (Re^{V}). H. Hölemann, **235**, 1.
— v. Serpentin, natürl. u. synth. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. Silber-*per*-manganat u. seinen Abbau- u. Red.-Prodd. ($AgMnO_2$, $AgMnO_{2,33}$, $AgMnO_{2,5}\cdot 0{,}5H_2O$, $AgMnO_{2,63}$, $AgMnO_{2,94}\cdot 0{,}5H_2O$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— v. Silbermanganit u. anderen Abbau- u. Red.-Prodd. des Silber-*per*-manganats. Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.

Röntgendiagramm v. Strontium-*2*-*meta*-aluminat. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— v. *3*-Strontium-*2*-*ortho*-aluminat. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— v. Strontiumaluminat $SrO \cdot 2Al_2O_3$. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— v. Strontiumaluminat, $3SrO \cdot 16Al_2O_3$. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— i. Syst. K_2SO_4–K_2S. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Talk, natürl. u. synth. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— v. *2*-Tantal-*1*-Wismut-*1*-fluorid-*6*-oxyd. K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
— v. ZnO/Fe_2O_3-Gemischen n. versch. Wärmebehandlung. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Rohrzucker. Inversionsgeschwindigkeit; Beeinfl. durch Metallsalzlsgg.; Einfl. v. suspendierten Tonsubstanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Rotation. Einfl. d. Tourenzahl a. d. Korrosion v. rotierenden Metallscheiben (Ag, Cu, Zn) d. Salpetersäure. A. Urmánczy, **235**, 363.
Rotationsgeschwindigkeit. Einfl. auf d. Korrosion v. $Na_2S_2O_3$-Scheiben durch wäßr. Alkohol. A. Urmánczy, **237**, 183.
Rubidium. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Radioakt. Zerf. v. Rb 87 i. Sr 87. Geolog. Altersbest. v. Mineralen u. Gesteinen. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
Rubidium-*per*-manganat. Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Ruthenammine (Ru^{II}). *2*-Ammin-*2*-sulfito-*2*-*hydro*-sulfito-Ruthenium-*4*-Natrium-*6*-Hydrat. Darst., Analyse, Eigensch., magnet. Verh. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*1*-Aquo-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-nitrat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*1*-Aquo-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*thionat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*1*-Bromo-*1*-Sulfito-Ruthenium-*1*-bromid. Darst., Analyse, magnet. Verh. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*1*-Chloro-*1*-Sulfito-Ruthenium-*1*-chlorid. Darst., Analyse, magnet. Verh. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*1*-Chloro-*1*-Sulfito-Ruthenium-*hydro*-sulfat-*2*-Hydrat. Darst., Analyse, magnet. Verh. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*2*-*hydro*-sulfito-Ruthenium. Darst., Analyse, Eigensch., magnet. Verh. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-*2*-Sulfito-Ruthenium-*2*-Ammonium-*4*-Hydrat. Darst. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *4*-Ammin-Sulfito-Ruthenium-Salze. Konst. K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid. Darst. a. *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-Hydrat b. d. Oxydation i. HCl-Lsg. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid. Reindarst. u. Analyse z. Atomgew.-Best. v. Ruthenium. D. K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-Ammonium-*2*-sulfat-*2*-Hydrat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-bromid. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-chlorid. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-Hydrat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-nitrat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-sulfat-*2*-Hydrat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*-*hydro*-sulfat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.

Ruthenammine (Ru^{II}). *5*-Ammin-*1*-Sulfito-Ruthenium-*2*thionat. Darst., Analyse. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.
— *3*-Ammin-*3*-Chloro-Ruthenium. Bldg. b. d. Einw. v. HCl auf *4*-Ammin-Rutheniumsalze. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-bromid-$^1/_2$-Hydrat. Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-chlorid-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-bromid-*2*-Brom. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-bromid-*1*-Hydrat. Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-nitrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-nitrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-Silber-*1*-sulfat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium]-*1*-sulfat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium]-*1*-sulfat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.
— *4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium-*1*-*hydro*-sulfat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 326.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium]-*2*thionat. K. Gleu, W. Breuel, **237**,326.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Bromo-Ruthenium]-*2*thionat. K. Gleu, W. Breuel, **237**,350.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-bromid. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-2-Chloro-Ruthenium-*1*-chlorid-$^3/_4$-Hydrat. Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-chlorid-*1*-Hydrat; Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-jodid-*2*-Chlor. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-nitrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-nitrat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-nitrat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-Silber-*1*-sulfat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium]-*1*-Sulfat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium-*1*-*hydro*-sulfat; Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium]-*1*-sulfat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium]-*2*thionat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 197.
— *2*[*4*-Ammin-*2*-Chloro-Ruthenium]-*2*thionat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
— *2*[*4*-Ammin-*1*-Oxalato-Ruthenium]-*2*thionat. Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 335.
Ruthenammine (Ru^{III}). *5*-Ammin-*1*-Aquo-Ruthenium-*3*-nitrat. K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— *2*[*5*-Ammin-*1*-Aquo-Ruthenium]-*3*-*2*thionat-*2*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-nitrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*1*-sulfat-*2*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *4*[*5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*1*-sulfat]-*3*-H_2SO_4. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.
— *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*thionat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

Ruthenammine (Ru^{III}). *5*-Ammin-*1*-Hydroxo-Ruthenium-*2*thionat; Darst., Magnetismus, Konst. K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.

— *5*-Ammin-*1*-Nitrato-Ruthenium-*2*-nitrat; Darst. d. Entwässerung v. $[Ru(NH_3)_5H_2O]NO_3$. K. Gleu, W. Cuntze, **237**, 187.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*3*-bromid. K. Gleu, W. Cuntze, R. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*1*-bromid-*1*-sulfat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*1*-bromid-*2*thionat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*3*-chlorid. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*1*-chlorid-*2*thionat-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*3*-nitrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *6*-Ammin-Ruthenium-*1*-*hydro*-*4*-nitrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— *2*[*6*-Ammin-Ruthenium]-*3*-*2*thionat-*4*-Hydrat. K. Gleu, W. Cuntze, K. Rehm, **237**, 89.

— Red. d. Natrium-*hydro*-sulfit zu Ruthenamminen (Ru^{II}). K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, **235**, 201.

Ruthenium. Atomgew. Neubest. d. Analyse v. *5*-Ammin-*1*-Chloro-Ruthenium-*2*-chlorid (Ru^{III}). K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.

Ruthenium-2-oxyd. Nichteignung z. Atomgew.-Best. v. Ruthenium. K. Gleu, K. Rehm, **235**, 352.

Ruthenrot. Ablehnung d. Formulierung *4*-Ammin-*1*-Hydroxo-*1*-Chloro-Ruthenium-*1*-chlorid-*1*-Hydrat. K. Gleu, W. Breuel, **237**, 350.

S

Sättigungsdruck s. Dampfdruck.

Salpetersäure. Einw., korrodierende, auf rotierende Metallscheiben (Ag, Cu, Zn). A. Urmánczy, **235**, 363.

Salze. Elektrolyse i. Schmelzfl. Darst. v. Metallen d. —. Theorie. P. Drossbach, **235**, 188.

Salzhydrate. Vergl. d. durch Abbau gewonnenen mit d. aus Lsgg. krist. A. Benrath, **235**, 42.

Salzsäure. Oberflächenspannung, Erniedrigung d. organ. Basen. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.

— Rk. m. Titan u. Titan-*1*-oxyd. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.

Samarium-3-jodid. Darst. v. wasserfreiem —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

Sauerstoff. Absorption d. Kupfersalzlsgg. (Cu^{I} u. Cu^{II}), ammoniakal., a. strömenden Sauerstoff-/Stickstoff- u. Luft-/CO-Gemischen. K. Leschewski, H.-G. Tolkmitt, H. Möller, **235**, 385.

— Bldg. b. d. Zers., therm., v. *2*-Ammonium-*3*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.

— Gleichgew., het., i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.

Sauerstoffsäuren. Orthosalze. Darst., Nachweis d. Röntgenanalyse. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.

Schmelzdiagramm v. Aluminium-*3*-chlorid u. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

Schmelzpunkt v. Aluminium-Phosphor-*8*-chlorid. Einfl. d. Komp. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

— v. Calcium-*2*-cyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.

Schmelzpunkt v. Cyan-*1*-chlorid. A. Klemenc, G. Wagner, **235**, 427.
— v. Kalium-*per*-rhenat. H. Hölemann, W. Kleese, **237**, 172.
— v. Kaliumsulfat. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Kaliumsulfid. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. *4*-Kalium-*1*-sulfid-*1*-sulfat ($K_2SO_4 \cdot K_2S$). J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.

Schwefel. Best., jodometr., in Alkali-*poly*-sulfiden n. d. Red. m. Natriumamalgam. K. Wintersberger, **236**, 369.

Schwefel-*2*-oxyd. Rk. m. *4*(Schwefel-*1*-Stickstoff); Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
— Rk. m. *3*(Stickstoff-*1*-Schwefel-*1*-chlorid); Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.

Schwefelsäure. Rk. m. Titan u. Titan-*1*-oxyd. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.

Schweflige Säure. Komplexchem. Verh. K. Gleu, W. Breuel, **235**, 211.

***4*[Schwefel-*1*-Stickstoff] $(SN)_4$.** Rk. m. Schwefel-*2*-oxyd; Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.

***3*[Schwefel-*1*-Stickstoff-*1*-chlorid] $(NSCl)_3$.** Rk. m. Schwefel-*2*-oxyd; Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.

***2*-Schwefel-*2*-Stickstoff-*9*-oxyd.** Bldg. a. $(NSCl)_3$ u. SO_2. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
— Darst. a. *4*(Schwefel-*1*-Stickstoff) i. CCl_4 u. Schwefel-*2*-oxyd; Bldg.-Mechanismus. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.

Schwefelwasserstoff. Gleichgew., het., d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$ u. d. Reduktion d. Gemische Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS u. Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Gleichgew., het., d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$ u. d. Reduktion d. Sb_2S_3-Erdalkalisulfidgemische. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Rk. m. Phosphor i. Ammoniak. P. Royen, **235**, 324.

Selen. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.

Selensäure. Komplexverbb., zweischalige, Ionengeww. d. — versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. gel. Zust. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 242.

Seltene Erden s. Erden, seltene.

Siedepunkt v. Cyan-*1*-chlorid. A. Klemenc, G. Wagner, **235**, 427.
— v. Cyansäure; Dampfdr. i. fl. Zust., Verdampf.-Wärme, Assoziation, Tautomerie. M. Linhard, **236**, 200.

Silber. Gleichgew., het., d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$ u. d. Red. d. Gemische Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS u. Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Katalysator d. Äthylenhydrierung. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Korrosion v. —scheiben, rotierenden, d. Salpetersäure. A. Urmánczy, **235**, 363.
— Legg., bin., m. Cu als Katalysatoren d. Äthylenhydrierung. G. Rienäcker, E. A. Bommer, **236**, 263.

***2*-Silber-*1*-Barium-*2*-sulfid.** Existenz i. Syst. Ag_2S–BaS, Mischkr. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

***4*-Silber-*1*-Barium-*3*-sulfid.** Existenz i. Syst. Ag_2S–BaS, Mischkr. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

Silber-*1*-chlorid. Rk. m. NaJ i. fest. Zust.; Schema d. dopp. Umsetz. C. Wagner, **236**, 321.

Silberhalogenide. Rk. m. Kupfer bzw. Blei i. fest. Zust. C. Wagner, **236**, 321.

Silber-*per*-manganat. Abbau- u. Red.-Produkte ($AgMnO_2$, $AgMnO_{2,33}$, $AgMnO_{2,5} \cdot 0{,}5H_2O$, $AgMnO_{2,63}$, $AgMnO_{2,94} \cdot 0{,}5H_2O$). Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
— Mischkr. m. Bariumsulfat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolf, **236**, 57.
Silbermanganit. Bldg. aus $AgMnO_4$-Lsgg. bei d. Einw. v. H_2. Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
***2*-Silber-*1*-oxyd.** Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_3AgO_2. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
***2*-Silber-*1*-sulfid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$ u. d. Red. d. Gemische Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS u. Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
Silikat-Glas. Magnetismus, Alterung. G. F. Hüttig, E. Strotzer, **236**, 107.
Silizium. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Silizium-*4*-chlorid. Rk. m. Wasserstoff zu $Si_{10}Sl_{20}H_2$. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
***10*-Silizium-*2-hydro-20*-chlorid.** Darst. a. Silizium-*4*-chlorid u. Wasserstoff. Eigensch., Analyse, Mol.-Gew., Hydrolyse. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
Silizium-*4*-fluorid. Reindarst., D., Atomgew. v. Fluor. E. Moles, T. Toral, **236**, 225.
***6*-Silizium-*3-oxo-6*-hydrid.** Adsorbens f. Methan, Äthan u. Propan; Oberfl.-Bau. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.
***6*-Silizium-*3-oxo-5*-hydrid-*1*-bromid.** Adsorbens f. Methan, Äthan u. Propan; Oberfl.-Bau. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.
***6*-Silizium-*3-oxo-3*-hydrid-*3*-bromid.** Adsorbens f. Methan, Äthan u. Propan; Oberfl.-Bau. H. Kautsky, F. Greiff, **236**, 124.
***10*-Silizium-*2-hydro-20*-hydroxyd.** Bldg. b. d. Hydrolyse v. $Si_{10}Cl_{20}H_2$. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
***10*-Silizium-*1-hydro-21*-hydroxyd.** Bldg. b. d. Hydrolyse v. $Si_{10}Cl_{20}H_2$. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
Silizium-*2*-oxyd. Rk., hydrothermale, m. Magnesiumoxyd. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
— Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_4SiO_4 u. $Na_6Si_2O_7$. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Siloxen s. *6*-Silizium-*3-oxo-6*-hydrid.
Sorption v. Farbstoffen, gel., an ZnO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig, u. a., **237**, 209.
— v. Methylalkoholdampf an BeO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig, u. a., **237**, 209.
— v. Methylalkoholdampf an ZnO, Fe_2O_3 u. ihren Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Spektralanalyse. Einfl. v. Ammoniumchlorid a. d. Intensität d. Emissions-Spektrallinien v. Metallen i. Lsg. P. Jolibois, **236**, 121.
Stabilität v. Salzhydraten aus wäßr. Lsgg. im Vergl. zu den durch Abbau nachgewiesenen. A. Benrath, **235**, 42.
Stickstoff. Bldg. b. d. Zers., therm., v. Ammoniumchromaten. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
Stickstoff-*3*-fluorid. Derivate. Bldg. v. Fluoronitriten u. -nitraten. G. Beck, **235**, 77.
***2*-Stickstoff-*1*-oxyd.** Katalyse s. Zerfalls an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Stickstoffoxyde. Bldg. b. Zerfall, explosionsart., v. Ammoniumchromaten. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
***2*-Stickstoff-*2*-Schwefel-*9*-oxyd.** Bldg. a. $(NSCl)_3$ u. SO_2. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
— Darst. a. *4*(Schwefel-*1*-Stickstoff) i. CCl_4 u. Schwefel-*2*-oxyd; Bldg.-Mechanismus, Analyse. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
***3*[Stickstoff-*1*-Schwefel-*1*-chlorid] $(NSCl)_3$.** Rk. m. Schwefel-*2*-oxyd; Bldg. v. $N_2S_2O_9$. A. Meuwsen, S. Krüger, **236**, 221.
Stoßausbeute b. d. Ammoniakspaltung durch langsame Elektronen. G.-M. Schwab, **236**, 296.

Strontium. Radioakt. Bldg. v. Sr87 a. Rb87. Geolog. Altersbest. v. Mineralien u. Gesteinen. O. Hahn, E. Walling, **236**, 78.
Strontium-*2-meta*-aluminat. Bldg. a. Strontiumcarbonat u. Aluminiumoxyd d. Rk. i. fest. Zust. Primärprod. d. Rk. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— Bldg. a. Strontiumoxyd u. Aluminiumoxyd i. Schmelzfl. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
***3*-Strontium-*2-ortho*-aluminat.** Bldg. a. Strontium-*2-meta*-aluminat b. d. Rk. zw. Strontiumcarbonat u. Aluminiumoxyd i. fest. Zust. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— Bldg. a. Strontiumoxyd u. Aluminiumoxyd d. Rk. i. fest. Zustand. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— Bldg. a. Strontiumoxyd u. Aluminiumoxyd i. Schmelzfl. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
Strontiumaluminat $SrO \cdot 2Al_2O_3$. Bldg. a. Strontiumoxyd u. Aluminiumoxyd i. Schmelzfl. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
Strontiumaluminat $3SrO \cdot 16Al_2O_3$. Bldg. a. Strontiumoxyd u. Aluminiumoxyd i. Schmelzfl. Röntgendiagramm. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
Strontiumcarbonat. Rk. m. Aluminiumoxyd i. fest. Zust. b. höh. Tempp. Bldg. v. $SrO \cdot Al_2O_3$ u. $3SrO \cdot Al_2O_3$. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
Strontiumchromat. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Strontium-*1*-oxyd. Rk. m. Aluminiumoxyd i. Schmelzfl. Bldg. d. Verbb. $3SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot 2Al_2O_3$, $3SrO \cdot 16Al_2O_3$. Röntgendiagramme. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
Strontiumsulfat. Mischkr. m. Kalium-*per*-manganat. H. G. Grimm, Cl. Peters, H. Wolff, **236**, 57.
Strontium-*1*-sulfid. Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$; Bldg. v. Mischkristallen? R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$; Bldg. d. Verbb. $Sr(Sb_2S_4)$ u. $Sr_2(Sb_2S_5)$ u. v. Mischkristallen. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
Struktur v. Kobaltamminen (Co^{III}) u. anderen Kobaltikomplexen (Co^{III}) i. Lsg. n. Extinktionsmessungen. Á. v. Kiss, D. v. Czeglédy, **235**, 407.
— v. *10*-Silicium-*2*-hydro-*20*-chlorid. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
— s. a. Kristallgitter.
Sublimationspunkt v. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
Sublimationswärme v. Phosphor b. Zimmertemp. K. Fischbeck, H. Eich, **235**, 83.
— v. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
Succinate. Komplexverbb., zweischalige; Ionengeww. d. — versch. Kobalt- u. Chromammine (Co^{III}, Cr^{III}) i. gel. Zust. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 124.
Sulfide v. Niob; Darst., Tensionsanalyse, D., Molvol., Röntgendiagr. W. Biltz, A. Köcher, **237**, 369.
***Poly*-sulfid-Schwefel.** Best., jodometr., n. d. Red. m. Natriumamalgam. K. Wintersberger, **236**, 369.
System, binäres. $AlBr_3$–PBr_3; Erstarrung als Glas. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— $AlCl_3$–$AlBr_3$; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— Aluminium-*3*-chlorid u. Phosphor-*5*-chlorid. W. Fischer, O. Jübermann, A. Könneker, **235**, 337.
— Aluminiumoxyd–Strontiumoxyd. Umsetz. i. Schmelzfl. Bldg. d. Verbb. $3SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot Al_2O_3$, $SrO \cdot 2Al_2O_3$, $3SrO \cdot 16Al_2O_3$. Röntgendiagramme. W. Jander, A. Krieger, **235**, 89.
— $AsBr_3$–PBr_3; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— Kaliumsulfat – Kaliumsulfid. Schmelzdiagr. d. therm. Analyse, Röntgendiagr. J. Goubeau, H. Kolb, H. G. Krall, **236**, 45.
— v. Metall-Salz. Theorie d. Elektrolyse i. Schmelzfl. P. Drossbach, **235**, 188.

System, binäres. $SnBr_4$–$BiBr_3$; Erstarrungsdiagr. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
— v. Wismut u. Wismut-*3*-chlorid. Theorie d. Elektrolyse i. Schmelzfl. P. Drossbach, **235**, 188.
System, quaternäres. CaO–K_2O–P_2O_5–CO_2. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
System, ternäres. Antimon-Schwefel-Calciumsulfid; Gleichgew., het. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Antimon-Schwefel-Strontiumsulfid; Gleichgew., het. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Calciumcyanamid–Calciumcyanid–Calciumfluorid. Het. Gleichgewichte. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— CaO–K_2O–P_2O_5; Zustandsdiagr.; het. Gleichgew. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— Cu–O–X_2O_3, het. Gleichgew. R. Schenck, F. Kurzen, **235**, 97.
— Eisen–Sauerstoff–Kalk. Het. Gleichgewichte. Red. bzw. Abbau mit CO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.
— $(NH_4)_2S_3O_6$–$(NH_4)_2S_4O_6$–H_2O. Löslichkeitslinien, Restlinien. A. Kurtenacker, G. László, **237**, 359.
— Silber–Schwefel–Bariumsulfid; Gleichgew., het. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Silber–Schwefel–Strontiumsulfid; Gleichgew., het. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Silber–Schwefel–Zinksulfid; Gleichgew., het. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.

T

***2*-Tantal-*1*-Wismut-*1*-fluorid-*6*-oxyd.** Darst., Kristallgitter, Isomorphie m. Sb_3O_6OH (sogen. *2*-Antimon-*4*-oxyd). K. Dihlström, A. Westgren, **235**, 153.
Tautomerie v. Cyansäure. M. Linhard, **236**, 200.
Temperatur. Einfl. a. d. Auflösung v. Wasserglas i. Wasser. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.
Tetrahydrochinolin. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Salzsäure. E. Jenckel, H. Poetsch, **235**, 254.
Thallium-fluorid-nitrat, $2Te(N_2O_5F)$, $Tl_2(N_2O_4F_4)$. Bldg. a. Thalliumnitrat u. HF. G. Beck, **235**, 77.
— Zweifel a. d. Existenz. E. Zintl, W. Haucke, **237**, 45.
Thalliumnitrat. Einw. v. HF auf —. Bldg. v. $2Tl(N_2O_5F)$, $Tl_2(N_2O_4F_4)$. G. Beck, **235**, 77.
Thermodynamik d. Adsorption v. Ionen, nichtpotentialbestimmenden, an schwerlösl. Salzen. A. Kellermann, E. Lange, **236**, 138.
Thorium. Best. u. Trennung v. Pb u. U; Analyse v. Allanit; Altersbest. v. Gesteinen. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Geochemie. G. Kirsch, F. Hecht, **236**, 157.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Thorium-*4*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Thorium-*2*-oxyd. Einfl. a. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff i. Ggw. v. Wasserdampf über Ni-C-Katalysatoren. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
Titan. Einw. v. Salzsäure u. Schwefelsäure. Wertigkeit des Ti i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*2*-chlorid. Bldg. b. d. Auflösung v. Titan-*1*-oxyd i. Salzsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Einw. auf Kaliumrhodanid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*3*-chlorid. Bldg. b. d. Auflösung v. Titan u. Titan-*1*-oxyd i. Salzsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*4*-chlorid. Einfl. a. d. Auflösung v. Titan i. Salzsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titanionen (Ti^{III}). Beständigkeit i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Bldg. b. d. Auflösung v. Titan-*1*-oxyd i. Salzsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.

Titanionen (Ti^{III}). Beständigkeit i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Bldg. b. d. Auflösung v. Titan u. Titan-*1*-oxyd i. Salzsäure u. Schwefelsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Rk. m. Kalium-*1*-rhodanid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titanionen (Ti^{IV}). Bldg. d. Oxydation v. Titansalzen (Ti^{III}) i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
— Rk. m. Kalium-*1*-rhodanid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*3*-Kalium-*6*-rhodanid-*6*-Hydrat (Ti^{III}). Bldg. b. d. Rk. v. Titanionen (Ti^{III}) m. Kaliumrhodanid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
***1-oxy*-Titan-*2*-Kalium-*4*-rhodanid-Hydrat (Ti^{IV}).** Bldg. b. d. Rk. v. Titanionen (Ti^{IV}) m. Kaliumrhodanid i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*1*-oxyd. Einw. v. Salzsäure u. Schwefelsäure. Wertigkeit des Ti i. Lsg. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Titan-*2*-oxyd. Einfl. a. d. Auflösung v. Titan i. Salzsäure. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Ton. Einfl. a. d. Wasserstoffionenaktivität v. Metallsalzlsgg. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.

U

Übermangansäure s. *Per*-Mangansäure.
Umlagerung, prototrope, b. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten. P. Nylén, **235**, 161.
Umsetzung, doppelte, zw. festen Stoffen; Rk.-Mechanismus. C. Wagner, **236**, 321.
Umwandlung v. α-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Goethit) d. Kaltbearbeitung. Bldg. v. α-*2*-Eisen-*3*-oxyd. A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. γ-Eisen-*1-oxo-1*-hydroxyd (Fe^{III}) d. Kaltbearbeitung. Bldg. v. *2*-Eisen-*3*-oxyd (α- u. γ-Form). A. Krause, E. Tundak, **235**, 295.
— v. Mangan-*1*-sulfid, drei Modifikationen. F. Mehmed, H. Haraldsen, **235**, 193.
— v. *Meta*-Phosphorsäurelsgg. in *Ortho*-Phosphorsäure. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
Umwandlung, hydrothermale, v. Magnesiumsilikaten, natürl. u. künstl. W. Jander, J. Wuhrer, **235**, 273.
Umwandlungspunkt v. Ammonium-*1*-bromid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Ammonium-*1*-chlorid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer **236**, 24.
— v. Ammonium-*1*-nitrat. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Ammonium-*1*-rhodanid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. *2*-Ammonium-*1*-sulfat. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Calcium-*1*-Kalium-*1*-phosphat. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.
— v. Deutero-Ammonium-*1*-bromid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Deutero-Ammonium-*1*-chlorid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Deutero-Ammonium-*1*-nitrat. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Deutero-Ammonium-*1*-rhodanid. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
— v. Deutero-*2*-Ammonium-*1*-sulfat. K. Clusius, A. Kruis, W. Schanzer, **236**, 24.
Uran. Best. u. Trennung v. Pb u. Th; Analyse v. Allanit; Altersbest. v. Gesteinen. E. Kroupa, F. Hecht, **236**, 181.
— Geochemie. G. Kirsch, F. Hecht, **236**, 157.
— Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Uran-*2-oxy*-*2*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Uran-*2-oxy*-*4*-cyanid-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
Uranyl s. Uran-*2-oxy*- . . .

V

Valenz s. Wertigkeit.
Vanadin. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
Vanadin-*1-oxy-4*-cyanid-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
Vanadin-*6*-cyanid-Ion (V^{III}). Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 244.
Vanadin-*1-oxy-2*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Vanadin-*3*-malonat-Ion. Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Vanadyl s. Vanadin-*1-oxy-* . . .
Verbindungen, chemische. Bldg. v. Mischkristallen mit d. Komponenten. G. Tammann, **236**, 306.
Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.
Verglimmtemperatur v. Eisenhydroxyden (Fe^{III}); Einfl. v. Herst. u. Vorbehandl. H. W. Kohlschütter, F. Spiess, **236**, 165.
Verteilungskoeffizient v. Titanrhodanverbb. i. Wasser u. Äther. G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Viskosität v. Wasserglaslsgg.; Einfl. v. Temp. u. Dauer d. Lösens. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.
Volumen von schwerem Wasser bei versch. Tempp. u. Drucken im Vergl. zu normalem Wasser. G. Tammann, **235**, 49.
— v. Wasser in Abhängigkeit v. d. Temp. bei versch. Drucken. G. Tammann, **235**, 49.
Volumenisobaren v. Wasser u. Alkohol. G. Tammann, **235**, 49.

W

Wärmetönung d. Aktivierung d. N_2O-Zerfalls, katalyt., an ZnO/Fe_2O_3-Gemischen. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— d. Azotierung v. Calciumcarbid zu fl. Calciumcyanamid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— d. Azotierung v. Calciumcarbid zu fl. Calcium-*2*-cyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— d. Bldg. v. *2*-Aluminium-*4*-Calcium-*2*-Ferrit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.
— d. Bldg. v. Nickelphosphiden; Vergl. m. Rheniumphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— d. Bldg. v. Rheniumphosphiden; Vergl. m. Nickelphosphiden. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
— d. Lsg. v. *2*-Aluminium-*4*-Calcium-*2*-Ferrit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.
— d. Mischung v. Lsgg. v. CaO, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 in HCl. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.
— d. Rk.: $Ca(CN)_2$ fl. = $CaCN_2$ fl. + C. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— d. Schmelzens v. Calciumcyanamid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— d. Schmelzens v. Calcium-*2*-cyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— d. Suspendierung v. Tonsubstanzen i. Terpentinöl. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
— d. Verdampfung v. Cyansäure; Dampfdruck, Kp., Assoziation, Tautomerie. M. Linhard, **236**, 200.
— d. Verdünnung v. CaO in $HCl \cdot 200H_2O$. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.
— d. Verdünnung v. $FeCl_2$ in $HCl \cdot 600H_2O$ u. v. $FeCl_3$ in $HCl \cdot 800H_2O$. T. Thorvaldson, R. R. Edwards, E. C. Bailey, **236**, 310.
Wasser. Abnorme Abhängigkeit d. Eigenschaften v. Temp. u. Druck. G. Tammann, **235**, 49.
— Ausdehnungskoeff. in Abhängigkeit v. d. Temp. bei versch. Drucken. G. Tammann, **235**, 49.

Wasser. Bldg. b. d. Zers., therm., v. Ammoniumchromaten. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
— Einfl. d. Molekülart I auf d. Temp.-Abhängigkeit d. Eigenschaften (Vol., spezif. Wärme, Brechungsexponent, Viskosität, Oberflächenspannung). G. Tammann, **235**, 49.
— Einfl. d. Molekülart I auf d. Temp.-Abhängigkeit d. Löslichkeit v. Gasen, Fll. u. krist. Stoffen. G. Tammann, **235**, 49.
— Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
— Kompressibilität in Abhängigkeit v. d. Temp. bei versch. Drucken. G. Tammann, **235**, 49.
Wasser, schweres. Vol. bei versch. Tempp. u. Drucken im Vergl. zu normalem Wasser. G. Tammann, **235**, 49.
Wasserdampf. Aufnahme durch BeO u. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Einfl. a. d. Rk. zw. Kohlen-*1*-oxyd u. Wasserstoff über Ni-C-Katalysatoren, auch i. Ggw. v. Metallsalzen. K. M. Chakraverty, **237**, 381.
— Einw. a. Calcium-*2*-cyanid; Bldg. v. Ca(OH)CN. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— Rk. m. Kohlen-*1*-oxyd über Ni-C-Katalysatoren i. Ggw. v. Wasserdampf. Einfl. v. Metallsalzen. K. M. Chakravarty, **237**, 381.
Wasserglas s. a. Natriumsilikat.
— Auflsg. i. Wasser; Einfl. v. Temp., Druck u. Konz.; Viskosität d. Lsg. W. J. Müller, W. Machu, W. Stidl, **236**, 232.
Wasserstoff. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
— Gleichgew., het., d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$ u. d. Red. d. Gemische Ag_2S–SrS, Ag_2S–BaS u. Ag_2S–ZnS. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Gleichgew., het., d. Rk.: $Sb_2S_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2S$ u. d. Red. d. Sb_2S_3-Erdalkalisulfidgemische. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
— Rk. m. Silizium-*4*-chlorid zu $Si_{10}Cl_{20}H_2$. R. Schwarz, R. Thiel, **235**, 247.
Wasserstoffionenaktivität v. Metallsalzlsgg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Wasserstoffionenexponent v. *Meta*-Phosphorsäurelsgg. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
— v. *Ortho*-Phosphorsäurelsgg. S. Glixelli, K. Boratyński, **235**, 225.
Wasserstoffionenkonzentration v. Borsäurelsgg.; Ber. a. d. elektr. Leitvermögen. J. E. Thygesen, **237**, 101.
Wasserstoff-*per*-oxyd. Zers., katalyt., d. *2*-Chrom-*3*-oxyd-*1*-Hydrat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
Wertigkeit v. Re in Rhenium-Kalium-*oxy*-chlorid (Re^{V}). H. Hölemann, **235**, 1.
— d. Re in Rhodanverbb. H. Hölemann, **235**, 1.
— v. Titansalzlsgg. (Ti^{II}, Ti^{III}, Ti^{IV}). G. Patscheke, W. Schaller, **235**, 257.
Wismut. Darst., elektrolyt., aus Wismut-*3*-chlorid i. Schmelzfl. P. Drossbach, **235**, 188.
Wismut-*3*-bromid. Erstarrungsdiagr. m. $SnBr_4$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
Wismut-*1*-chlorid. Einfl. a. d. Elektrolyse v. Wismut-*3*-chlorid i. Schmelzfl. Darst. v. Wismut. P. Drossbach, **235**, 188.
Wismut-*3*-chlorid. Elektrolyse i. Schmelzfl. Darst. v. Wismut. Gleichgew., heterog., i. Syst. Bi–$BiCl_3$. P. Drossbach, **235**, 188.
Wolfram. Atomgew.; Standardwert 1938. Atomgewichtskommission d. internat. Union f. Chemie, **237**, 388.
Wüstit. Bldg. b. d. Einw. v. CO auf Fe_2O_3 in Ggw. v. CaO. Heterogene Gleichgewichte i. Syst. Fe–O_2–CaO. R. Schenck, A. Laymann, E. Jenckel, **235**, 65.

Y

Ytterbium-*3*-jodid. Darst. v. wasserfreiem —. W. A. Taebel, B. S. Hopkins, **235**, 62.

Z

Zersetzung, spontane, v. Silber-*per*-manganat. Fr. Hein, H. Schramm, H. Birnbaum, W. Daniel, **235**, 25.
Zersetzung, thermische, v. *2*-Ammonium-*1*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
— v. *2*-Ammonium-*2*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
— v. *2*-Ammonium-*3*-chromat. K. Fischbeck, H. Spingler, **235**, 183.
— v. Calcium-*1*-*hydroxy*-*1*-cyanid. G. Petersen, H. H. Franck, **237**, 1.
— v. *2*-Kalium-*3*-fluorid-*1*-nitrit, $K_2(NOF_3)$. Temp. d. Zers. G. Beck, **235**, 77.
Zink. Konz. i. Meerwasser. H. Wattenberg, **236**, 339.
— Korrosion v. —scheiben, rotierenden, d. Salpetersäure. A. Urmánczy, **235**, 363.
Zink-*2*-chlorid. Wasserstoffionenaktivität i. Lsg.; Einfl. v. suspendierten Substanzen. F. Reiff, R. Neumann, R. A. J. Schulz, **237**, 145.
Zinkferrit. Bldg. oberhalb 600°. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
***2*-Zink-*4*-malonat-Ion.** Gew. i. Lsg. n. d. Dialysenmethode. H. Brintzinger, F. Jahn, **235**, 115.
Zink-*1*-oxyd als Katalysator d. Ketonisierung v. Äthylalkohol i. Gemisch m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— als Katalysator d. N_2O-Zerfalls i. Gemisch mit Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Magnetismus d. Gemisches m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Sorptionsfähigkeit f. Farbstoffe, gel., auch i. Gemisch m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
— Sorptionsfähigkeit f. Methylalkoholdampf, auch i. Gemisch m. Fe_2O_3. G. F. Hüttig u. a., **237**, 209.
Zink-*1*-sulfid. Einfl. a. d. het. Gleichgewicht d. Rk.: $Ag_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$; Bldg. v. Mischkristallen. R. Schenck, W. Kroos, W. Knepper, **236**, 271.
Zinn. Legg., bin., m. Nickel; Behandl. m. P-Dampf z. Herst. v. NiP_3. W. Biltz, M. Heimbrecht, **237**, 132.
Zinn-*4*-bromid. Erstarrungsdiagr. m. $BiBr_3$. N. A. Pušin, J. Makuc, **237**, 177.
Zinn-*2*-oxyd. Rk. m. *2*-Natrium-*1*-oxyd i. fest. Zust.; Bldg. v. Na_4SnO_4. E. Zintl, W. Morawietz, **236**, 372.
Zitronensäure. Einfl. a. d. Rk. zw. *2*-Alkyl-phosphiten u. Jod. P. Nylén, **235**, 161.
Zitronensaure Salze s. Citrate.
Zustandsdiagramm s. auch Erstarrungsdiagramm, Schmelzdiagramm.
— d. Löslichkeit d. Komponenten i. einer chem. Verb. G. Tammann, **236**, 306.
— d. Syst. $CaO–K_2O–P_2O_5$. H. H. Franck, M. A. Bredig, E. Kanert, **237**, 49.

Chemical Library
JUL 22 1938

Band 237 **Schlussheft von Band 237** Heft 3—4

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, W. GEILMANN-Hannover, J. A. HEDVALL-Gotenburg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, W. KLEMM-Danzig, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Darmstadt, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg i. Pr., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Berlin, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Münster i. W., C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, L. WÖHLER-Darmstadt, E. ZINTL-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann und **Wilhelm Biltz**
Göttingen Hannover und Göttingen

LEOPOLD VOSS VERLAG IN LEIPZIG

Ausgegeben am 22. Juni 1938

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 235—237. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

Seite

GUSTAV F. HÜTTIG-Prag: Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Systeme Zinkoxyd/Eisenoxyd und Berylliumoxyd/Eisenoxyd. (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 110. Mitteilung.) Nach Versuchen von RICHARD GEISLER, JOSEF HAMPEL, OTTO HNEVKOVSKY, FRANZ JEITNER, HERBERT KITTEL, OSKAR KOSTELITZ, FRANZ OWESNY†, HANS SCHMEISER, OTTO SCHNEIDER und WILHELM SEDLATSCHEK. Mit 25 Abbildungen im Text. (17. März 1938.) 209

KARL GLEU und WILLY BREUEL-Jena: Praseosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. (Ruthenammine. VIII.) (17. März 1938.) 326

KARL GLEU und WILLY BREUEL-Jena: Violeosalze des Rutheniums. Dichlororeihe. (Ruthenammine. IX.) (30. März 1938.) 335

KARL GLEU und WILLY BREUEL-Jena: Violeosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. Anhang: Zur Frage des Ruthenrots. (Ruthenammine. X.) (30. März 1938.) 350

A. KURTENACKER und G. LÁSZLÓ-Brünn: Über die Löslichkeit der Polythionate. II. Die Löslichkeit der Natrium- und Ammoniumpolythionate. Mit 3 Abbildungen im Text. (10. März 1938.) 359

WILHELM BILTZ und ADOLF KÖCHER-Hannover-Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 79. Über das System Niob/Schwefel. Mit 3 Abbildungen im Text. (16. März 1938.) 369

KSHITINDRA MOHAN CHAKRAVARTY-Dacca (India): Die katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Teil IV. Eine Untersuchung über die spezifische Natur des Beschleunigungseinflusses an Nickelkatalysatoren bei der Umsetzung von Wasserdampf und gleichen Volumina von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Mit 1 Abbildung im Text. (18. März 1938.) 381

G. P. BAXTER (Vorsitzender), O. HÖNIGSCHMID und P. LEBEAU: Achter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie. Mit der Atomgewichtstabelle 1938 als Beilage. (10. April 1938.) 388

Register für die Bände 235—237 389

Der Glaszustand

Von Geh.-Rat Prof. Dr. GUSTAV TAMMANN, Göttingen.
123 Seiten mit 86 Abb. im Text. 1933. 8°. Kart. RM. 8.70

Zeitschrift für Elektrochemie: Das Buch ist auf Schritt und Tritt ein Spiegelbild der ganz persönlichen, originellen Fragestellung und Forschungsart des tiefschürfenden, unerschöpflich ideenreichen Altmeisters der Glaswissenschaft. Menzel

LEOPOLD VOSS VERLAG IN LEIPZIG

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen, Schillerstraße 26

einzusenden.

Die Autoren werden dringend gebeten, ihre Abhandlungen in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.

Aufnahmebedingungen: Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Der Verfasser kann gemäß § 42 des Verlagsgesetzes über seine Arbeit erst wieder verfügen, wenn seit dem Ablauf des Kalenderjahres, in dem der Beitrag erschien, ein Jahr verstrichen ist. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.
Die Arbeiten werden tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufes veröffentlicht.

Abbildungen: Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Abbildung (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigefügt sein, so daß die Abbildung unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem." zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift".

Bezugsbedingungen: 1938 erscheinen die Bände 236—240. Bezugspreis je Band RM. 20.—. Ausland: wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, RM. 15.—, für Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 11.25. Inländische Bezieher einschließlich Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 13.60. Porto: Inland RM. —.60, Ausland RM. —.80. Preis dieses Heftes: Inland RM. 4.50, Ausland RM. 3.35. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Raumchemie der festen Stoffe

Von Prof. Dr. WILHELM BILTZ, Hannover und Göttingen. X, 338 Seiten mit 54 Abb. im Text und einer Tabelle. 1934. gr. 8°. RM. 22.50, geb. RM. 24.—

Physikalische Zeitschrift: Der erste Teil des Werkes stellt zur Zeit das beste Nachschlagewerk für Dichtemessungen der Elemente und der anorganischen Verbindungen dar und ist aus diesem Grunde nicht zu entbehren. Ungeheures Material ist in diesem Buch mit einer der Biltzschen Schule eigenen Gründlichkeit behandelt worden.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

Das Gallium

Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Von Dr. rer. nat. ERICH EINECKE, Chem. Institut der Universität Kiel. 156 Seiten mit 17 Abbildungen im Text. 1937. gr. 8°. *(V)* **Kart. RM. 12.—**

Ztschr. f. analyt. Chemie: In der vorliegenden Schrift hat der Verfasser weitgehend das, was mit diesem interessanten Element zusammenhängt, berücksichtigt und in geschickter Weise dargestellt. Er macht interessante Ausführungen über die Möglichkeiten der Verwendung des Galliums und seiner Verbindungen. Eine sorgfältige Zusammenstellung der Literatur, Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß. Der Einecke schen Darstellung ist weiteste Verbreitung zu wünschen.

Metallwirtschaft: Diese ausgezeichnete kritische Darstellung der derzeitigen als gesichert geltenden Kenntnisse der Physik und Chemie des Galliums und seiner bislang dargestellten und untersuchten Verbindungen muß dankbar begrüßt werden.

Das Rhenium

Von Dr. IDA NODDACK und Oberreg.-Rat Prof. Dr. WALTER NODDACK, Freiburg i. Br. VIII, 86 Seiten mit 7 Abbildungen im Text. 1933. 8°. *(V)* **Kart. RM. 7.80**

Zeitschrift für analytische Chemie: Die Entdeckungsgeschichte des Rheniums und die rasche Entwicklung der anfangs nur Milligramme liefernden Darstellungsmöglichkeiten zur technischen Herstellung bilden ein besonders interessantes Kapitel der neueren anorganischen Chemie. Es ist daher zu begrüßen, daß die Verfasser, denen das Hauptverdienst an der Entdeckung zufällt, eine Zusammenstellung dessen geben, was wir heute vom Rhenium in chemischer, technischer und analytischer Hinsicht wissen.

Vakuumspektroskopie

Von Dr. phil. habil. HANS BOMKE an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. F. Paschen, Berlin. X, 248 Seiten mit 57 Abbildungen i. T. 1937. gr. 8°. **RM. 17.70, geb. RM. 19.—**

Metallwirtschaft: Wie in dem Geleitwort von Prof. F. Paschen betont wird, ist das Erscheinen eines Buches über Vakuumspektroskopie in Deutschland, dem Ursprungsland dieses Forschungszweiges, besonders zu begrüßen. Bei dem großen Fortschritt, den die Vakuumspektroskopie in Deutschland und im Ausland in den letzten Jahren gemacht hat, ist eine eingehende Darstellung der Methoden und der Ergebnisse dieses Gebietes geradezu ein Bedürfnis geworden, zumal in der Deutung der hier erforschten Prozesse ein gewisser Abschluß erreicht worden ist und andererseits die Methodik eine Durchbildung erfahren hat, die eine abschließende Darstellung für alle daran interessierten Spektroskopiker sehr erwünscht erscheinen läßt. Das Buch stellt eine nach Darstellung und äußerer Ausstattung wohlgelungene Zusammenfassung der gesamten vakuumspektroskopischen Forschung dar, die sowohl dem spektroskopischen Spezialisten als Führer zur Einarbeitung als auch dem Nichtspektroskopiker als Überblick über das Gebiet wertvolle Dienste leisten wird.

Die mit (V) bezeichneten Werke sind in der Verlagsabteilung Leopold Voss erschienen

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG